



Titre: Microstructure et propriétés électriques de l'oxyde de vanadium
Title: pour les microbolomètres

Auteur: Catherine Cadieux
Author:

Date: 2014

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Cadieux, C. (2014). Microstructure et propriétés électriques de l'oxyde de vanadium pour les microbolomètres [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1378/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1378/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Patrick Desjardins
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE L'OXYDE DE
VANADIUM POUR LES MICROBOLOMÈTRES

CATHERINE CADIEUX

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)

AVRIL 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE L'OXYDE DE
VANADIUM POUR LES MICROBOLOMÈTRES

présenté par : CADIEUX Catherine

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. PETER Yves-Alain, Doct., président

M. DESJARDINS Patrick, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur Patrick Desjardins pour m'avoir donné l'opportunité de prendre part à ce projet et pour m'avoir supporté tout au long de celui-ci. Du début à la fin, ce projet a été un défi et m'a permis de me dépasser et d'apprendre.

Je remercie Jean-Sébastien Poirier, sans qui je n'aurais eu aucun échantillon à caractériser. Au-delà des dépôts, les discussions que nous avons eu sur le VO_x et la pulvérisation ont grandement aidé à ma compréhension. Je tiens aussi à remercier tous les membres de l'équipe du WP3 à DALSA, soit Jacques Renaud, Benoît Cardin, Benoît-Louis Bérubé, Jean-Pierre Zermatten, Cédrik Coïa, Charles Richard et Louis Forest. Grâce à vous, ce projet m'a permis d'obtenir une expérience industrielle formatrice.

Un merci spécial à Kostas Piyakis, Joël Bouchard et Yves Leblanc pour m'avoir supporté à travers mes expériences. Leur aide et leur patience m'ont poussé à persévérer à travers l'aventure expérimentale qu'était ce projet. Je remercie également Martin Chicoine et Jean-Philippe Masse pour les discussions sur la caractérisation et leurs conseils sur l'interprétation des résultats.

Finalement, je me dois de remercier ma famille, mes amis et l'équipe de Boxe Montréal qui m'ont permis d'avoir un équilibre pendant ma maîtrise, qui m'ont soutenu et encouragé dans mes différents objectifs. Un merci particulier à Jacqueline pour toute son aide dans les dernières semaines.

RÉSUMÉ

Les avancées technologiques dans le secteur des microsystèmes permettront dans un avenir rapproché la production à grande échelle de caméras infrarouges. La chute des prix engendrée par la production de masse des microbolomètres rendra possible leur application dans une gamme de nouveaux secteurs. L'oxyde de vanadium déposé par pulvérisation cathodique est le matériau actif de choix puisque de nombreux groupes de recherche ont réussi à en tirer des propriétés électriques permettant une bonne sensibilité des caméras infrarouges. Cependant, le nombre de phases possibles et la nature instable du dépôt par pulvérisation cathodique réactive entraînent de nombreuses contradictions dans la littérature quant à la structure souhaitée du matériau. Dans cette optique, des couches minces d'oxyde de vanadium ont été déposés et caractérisés afin d'identifier l'impact des paramètres de dépôt sur la microstructure et les propriétés électriques.

L'état d'oxydation du système de dépôt, la polarisation du substrat, la pulsation à la cible, la température du substrat, l'épaisseur des couches et la puissance ont été variés de façon indépendante afin d'identifier leur impact sur la microstructure. Les couches déposées ont été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford, spectrométrie des rayons X, microscopie électronique en balayage, microscopie électronique en transmission, microscopie à force atomique, réflectométrie spectrale, interférométrie optique et caractérisation électrique quatre pointes et Van Der Pauw.

Les conditions du système de dépôt utilisé ne permettent pas de déposer les phases dont la composition se situe entre le V_2O_5 et le V_7O_3 à cause de l'instabilité de l'empoisonnement de la cible de pulvérisation. Puisque les couches déposées en mode oxydé avec une forte polarisation du substrat rendent les meilleures propriétés, leur mécanisme de croissance a été étudié plus en profondeur. Dans ces conditions, les ions incidents sont assez énergétiques pour déplacer les atomes de la couche, sans toutefois repulvériser celle-ci. Une relation complexe entre la microstructure, la température et l'épaisseur est observée. À travers l'épaisseur de la couche, le matériau est tout d'abord amorphe, puis une sous-couche quasi monocristalline germine, avant de céder à une sous-couche polycristalline comprenant du V_3O_7 lorsque déposé à haute température. Ces regerminations, également observées dans la littérature, peuvent être attribuées à une accumulation des centres de germination, à l'accumulation de contraintes, et au chauffage du substrat par le bombardement ionique. Ce dernier effet est responsable de la cristallisation de la

phase amorphe pour les dépôts de plus longue durée. Les dépôts faits à différentes températures montrent la même succession de microstructures. L'effet de l'augmentation de l'énergie des adatoms semble séparé en deux différents régimes. À basse température, une plus grande énergie de diffusion favorise l'orientation de plus faible énergie de surface. À haute température, l'énergie est suffisante pour former différentes orientations et la phase V_3O_7 .

La taille des grains perpendiculairement à l'axe de croissance a montré que la résistivité est fortement dépendante de la densité des joints de grains. La résistivité augmente aussi en fonction du nombre d'orientations cristallines différentes dans la couche.

Devant la grande résistivité des couches oxydées, un empilement de couches oxydées et métalliques a été déposé et caractérisé afin de tenter de produire un matériau dont les propriétés seraient dans les valeurs cibles des microbolomètres. Une meilleure résistance de feuille de 250 $k\Omega/\square$ et un TCR de $-1.59\%/K$ sont obtenus. La microstructure de l'empilement est cependant très inhomogène en fonction de l'épaisseur. Il est possible d'y distinguer la progression d'amorphe à polycristallin pour chacune des couches d'oxyde. Cet empilement multicouche, ainsi que la meilleure monocouche, ont été recuits à $400^\circ C$ durant 2 heures. Le multicouche ne comporte alors plus aucun pic XRD, est très conducteur et possède un TCR presque nul caractéristique des couches métalliques. Il est suggéré que la diffusion du vanadium dans l'empilement et la réduction de l'oxygène a transformé la couche en une structure polycristalline avec des grains trop petits être vu au XRD. La monocouche a été réduite vers le $VO_2(B)$ et est également devenu très conductrice. Elle a par contre conservé un TCR intéressant de $-1.74\%/K$. La faible résistivité de la couche, malgré la présence de la phase semiconductrice $VO_2(B)$, est attribuée à la présence de microcristaux de la phase métallique du VO_2 , étape suivante de la réduction thermique d'oxyde de vanadium.

Les options proposées afin de créer une couche mince pouvant être intégrée dans les microbolomètres à partir des présents travaux sont axées sur l'homogénéité de la microstructure sur l'épaisseur des couches. Le recuit de monocouches homogènes ainsi que le dépôt et recuit d'empilements dont l'oxyde est également homogène sont suggérés. Dans une autre optique, le dépôt non réactif de couches minces amorphes dopées au tungstène suivi d'un recuit d'oxydation semble une option qui simplifierait les questions d'uniformité et de stabilité.

ABSTRACT

Recent technological breakthroughs in the fabrication of microsystems will soon allow the mass production of infrared cameras. Subsequent price cut will open many new sectors of application. Because of its electrical properties, sputtered vanadium oxide has already been identified as the leading candidate for the active material of microbolometers. However, the large number of different crystallographic phases, as well as the instable nature of reactive sputtering, have led to numerous contradictions in the existing literature. With the objective of understanding the impact of the deposition parameters on the microstructure, and of the microstructure on the electrical properties, vanadium oxide thin films have been deposited and characterised.

In order to study their impact on the microstructure, oxidation state and pulse at the target, substrate bias and temperature, power, and film thickness were varied independently. The resulting thin films have been characterised by X-ray diffraction, Rutherford backscattering spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, atomic force microscopy, spectral reflectometry, optical interferometry as well as four-point probe and Van Der Pauw electrical measurements.

Because of the instability of the poisoning regime, the actual system configuration forbids the deposition of phases with composition between V_3O_7 and V_7O_3 . Films deposited under a strong bias in the poisoned regime having the best properties, their growth mechanism has been thoroughly investigated. Under those conditions, the bombarding ions are energetic enough to modify the structure of the underlying thin film without resputtering it. A complex relation linking temperature, thickness and microstructure is observed. As the thickness is increased, the structure changes from amorphous, to almost monocristalline V_2O_5 (001) oriented, to polycristalline. For higher deposition power, the polycristalline section contains V_3O_7 in addition to the multiple orientations of V_2O_5 . Those germinations which have already been observed but not explained in literature can be attributed to the accumulation of germination centers, a stress buildup for the crystalline sections, and a substrate heating caused by the ions bombardment. This last effect is also suggested to be the cause of the amorphous phase crystallisation for the films with longer deposition times. Films deposited at different temperatures show the same microstructure transitions. Two different behavior regimes can be proposed as function of the adatoms' energy. For low temperature, increasing the adatom energy increases the diffusion

which promotes the formation of the lowest surface energy stoichiometry and orientation, $V_2O_5(001)$. At higher temperature, energy is sufficient to form more energetically expensive orientation and phases.

Resistivity is strongly dependant on grain boundaries density as seen by its relationship with lateral grain size. The thin film resistivity is also increased with the number of different crystallographic orientation present in it.

To circumvent the high sheet resistance of the deposited single layer films, a multilayer stacking of alternating oxides and metal layers has been deposited. This approach has permitted this project's industrial collaborator to obtain a sheet resistance of $250 \text{ k}\Omega/\square$ and a TCR of $-1.59 \text{ \%}/\text{K}$. The microstructure of the multilayer is however very heterogeneous. Not only can the metal layers be identified, it is also possible to observe the amorphous to polycrystalline transition described higher for every oxide layer. This multilayer, as well as the best single layer film produced have been annealed for 2 hours at 400°C in high vacuum. The annealed multilayer doesn't show any diffraction peaks, has very low resistance, and an almost null TCR generally attributed to metallic compounds. We suggest that the diffusion of the vanadium layers into the stack created a polycrystalline structure with grains that are too small to be seen by XRD. The single layer underwent thermal reduction to form the $VO_2(B)$ phase and also became very conductive. Its TCR was afterward measured at the interesting value of $-1.74 \text{ \%}/\text{K}$. It is suggested that the low resistivity is caused by the presence of small grains of the metallic phase of VO_2 , which happens to be the next step in the reduction process.

Single layer annealing seems to be a promising avenue for the development of films adequate for microbolometer integration with the present deposition system. It is nonetheless recommended to pursue this avenue using films that are homogenous on their thickness in order to decouple the thickness dependence of deposition and thermal reduction. Multilayers using already homogenous amorphous oxides can also be a solution. Finally, non-reactive deposition of tungsten doped thin films followed by an oxidizing anneal may be an option that would bypass the uniformity and stability problems of the present project.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES FIGURES	xv
LISTE DES SIGLES, SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	xxi
LISTE DES ANNEXES	xxiii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Problématique du projet	1
1.1.1 Contraintes du design de bolomètre	1
1.1.2 Propriétés du bolomètre dépendantes du matériau actif.....	3
1.1.3 Limites imposées par les procédés de fabrication	3
1.2 Objectifs du projet.....	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	5
2.1 Oxyde de vanadium.....	5
2.1.1 Diagramme d'équilibre	6
2.1.2 Phases et propriétés	7
2.1.3 VOx pour les applications infrarouges.....	10
2.2 Dépôt par pulvérisation cathodique réactive	13
2.2.1 Pulvérisation magnétron.....	13
2.2.2 Pulvérisation réactive	14
2.2.3 Pulsation à la cible.....	15

2.2.4	Polarisation du substrat	16
2.3	Dépôt du VOx	17
2.4	Modification des propriétés du VOx.....	19
2.4.1	Dopage	19
2.4.2	Recuits.....	20
2.4.3	Multicouches	20
2.5	Résumé	21
CHAPITRE 3	TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	22
3.1	Pulvérisation cathodique réactive.....	22
3.1.1	Hystérésis d'empoisonnement.....	22
3.1.2	Détails expérimentaux.....	23
3.1.3	Uniformité spatiale.....	23
3.2	Diffraction des rayons X (XRD)	25
3.2.1	Types de mesures	25
3.2.2	Détails expérimentaux.....	26
3.2.3	Incertitudes	27
3.3	Spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....	28
3.3.1	Détails expérimentaux.....	28
3.3.2	Incertitudes	29
3.4	Spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS)	29
3.4.1	Détails expérimentaux.....	30
3.5	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	30
3.5.1	Détails expérimentaux.....	30
3.6	Microscopie électronique en transmission (MET)	30

3.6.1	Détails expérimentaux.....	31
3.7	Microscopie à force atomique (AFM).....	31
3.7.1	Détails expérimentaux.....	31
3.8	Mesures électriques à quatre pointes en température (4PP).....	32
3.8.1	Détails expérimentaux et précision	32
3.9	Mesures électriques Van Der Pauw (VDP).....	33
3.9.1	Détails expérimentaux.....	34
3.10	Réflectométrie Spectrale (n&k)	35
3.10.1	Détails expérimentaux.....	35
3.10.2	Incertitudes	35
3.11	Contrainte par interférométrie optique (flexus)	36
3.11.1	Détails expérimentaux et incertitude.....	36
3.12	Résumé.....	36
CHAPITRE 4	MÉTHODOLOGIE.....	37
4.1	Expérience 1 : État d'oxydation, pulsation et polarisation.....	37
4.1.1	Objectifs	37
4.1.2	Échantillons.....	38
4.2	Expérience 2 : Puissance, épaisseur et température au substrat.....	40
4.2.1	Objectifs	40
4.2.2	Échantillons.....	40
4.3	Expérience 3 : Multicouches et recuits	41
4.3.1	Objectifs	41
4.3.2	Échantillons.....	41
4.3.3	Recuit	42

CHAPITRE 5	RÉSULTATS	43
5.1	Expérience 1 : État d'oxydation, pulsation et polarisation.....	43
5.1.1	Série 1 : Couches sans pulsation ni polarisation fixe	44
5.1.2	Série 2 : Couches déposées avec pulsation à la cible sans polarisation fixe	60
5.1.3	Série 3 : Couches déposées avec polarisation du substrat sans pulsation	63
5.1.4	Série 4 : Couches déposées avec pulsation à la cible et polarisation	70
5.1.5	Résumé de l'expérience 1	74
5.2	Expérience 2 : Puissance, épaisseur et température au substrat.....	75
5.2.1	Série 1: $\mathcal{P} = 8 \text{ kW}$	75
5.2.2	Série 2: $\mathcal{P} = 2 \text{ kW}$	84
5.2.3	Résumé de l'expérience 2	88
5.3	Expérience 3: Multicouches et recuits	90
5.3.1	Avant recuit	90
5.3.2	Après recuit	96
CHAPITRE 6	ANALYSE	99
6.1	Effet du débit d'oxygène sur la microstructure	99
6.1.1	Orientation du V2O5	101
6.1.2	Pourcentage d'oxygène de la couche	102
6.2	Effet de la pulsation sur la microstructure	104
6.3	Effet de l'épaisseur sur l'orientation cristalline	105
6.4	Croissance d'oxyde de vanadium avec polarisation du substrat	107
6.4.1	Effet du bombardement ionique sur la structure	107
6.4.2	Couches avec polarisation du substrat : Relation entre la température, la puissance et l'épaisseur.....	109
6.4.3	Mécanisme de croissance	111

6.5	Lien entre la résistivité et la microstructure	114
6.5.1	Orientation du V2O5	114
6.5.2	Influence des joints de grains	115
6.5.3	Effet du V3O7	117
6.5.4	Effet de la sous-couche d'amorce	118
6.6	Microstructure et résistivité du multicouche	119
6.7	Effet du recuit.....	119
6.7.1	Monocouche	119
6.7.2	Multicouche.....	120
CHAPITRE 7	CONCLUSION	121
7.1	Synthèse des travaux	121
7.2	Apport scientifique de la recherche.....	122
7.3	Perspectives de développement.....	123
7.3.1	Recuit de monocouches homogènes	123
7.3.2	Multicouches avec VOx homogène	124
7.3.3	Dopage	124
RÉFÉRENCES.....		125
ANNEXES.....		131

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Contraintes sur les propriétés du matériau imposées par son intégration au bolomètre.....	4
Tableau 2-1 : Phases à valence unique de l'oxyde de vanadium.....	7
Tableau 2-2: Phases de Wadsley de l'oxyde de vanadium VnO_{2n+1}	7
Tableau 2-3: Phases de Magnéli de l'oxyde de vanadium VnO_{2n-1}	8
Tableau 2-4: Phase non-stœchiométrique VO de l'oxyde de vanadium.....	9
Tableau 2-5: Phases faiblement oxygénées et non-stœchiométriques de l'oxyde de vanadium	9
Tableau 2-6: Propriétés de l'oxyde de vanadium amorphe	9
Tableau 2-7: Paramètres du dépôt par pulvérisation réactive et impacts sur la couche déposée ...	17
Tableau 2-8: Résumé des propriétés des couches de VO_x réalisées par différentes techniques de dépôt.....	18
Tableau 3-1: Pics observés en XRD provenant du substrat et du porte-échantillon	27
Tableau 4-1: Paramètres étudiés par chacune des séries déposées	37
Tableau 4-2: Description des états d'oxydation étudiés	38
Tableau 4-3: Paramètres de dépôt machine de l'expérience 1	39
Tableau 4-4: Paramètres de dépôt machine de l'expérience 2	40
Tableau 4-5: Paramètres de dépôt machine de l'expérience 4	41
Tableau 5-1: Taille des nano-bâtonnets des couches oxydées de la série 1 expérience 1	47
Tableau 5-2: Analyse des pics de diffraction du V_2O_5 des échantillons oxydés sans pulsation ni polarisation fixe.....	50
Tableau 5-3 : Énergie et pourcentages atomiques des espèces identifiées dans le survol des échantillons Exp01-w05 et Exp01-w03	56
Tableau 5-4: Pourcentage atomique associé aux espèces principales des mesures haute résolution des échantillons Exp01-w05 et Exp01-w03	58

Tableau 5-5: Résultats des échantillons oxydés sans pulsation ni polarisation fixe, série 1 expérience 1.....	59
Tableau 5-6: Résultats des échantillons oxydés avec pulsation à la cible de 75kHz, série 2 expérience 1.....	62
Tableau 5-7: Résumé des échantillons oxydés avec polarisation de -500 V, série 3 expérience 1.	69
Tableau 5-8: Résultats des échantillons oxydés avec pulsation et polarisation fixée, série 4 expérience 1.....	73
Tableau 5-9: Pourcentage atomique associé aux espèces principales des mesures haute résolution des échantillons Exp02-w13 et Exp02-w15	82
Tableau 5-10: Propriétés des échantillons oxydés déposés à 8 kW de l'expérience 2.....	83
Tableau 5-11: Propriétés des couches déposées à 2 kW de l'expérience 2	87
Tableau 5-12: Résistance de feuille de l'expérience 2.....	89
Tableau 5-13: Structure et épaisseur des couches de l'empilement en commençant au substrat...	94
Tableau 5-14: Composition et densité des couches pour la simulation RBS.....	96
Tableau 5-15: Propriétés électriques avant et après recuit.....	98
Tableau 6-1: Comparaison des épaisseurs de par n&k et MET de l'expérience 1	108
Tableau 6-2: Coefficient d'expansion thermique du V2O5[7]	114

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Schéma d'une caméra infrarouge avec microbolomètres.....	2
Figure 2-1: Diagramme d'équilibre du système V-O [5]	6
Figure 2-2: Grossissement du diagramme d'équilibre du système V-O[6]	6
Figure 2-3: Structure en <i>nano-bâtonnets</i> du V ₂ O ₅ [10].....	10
Figure 2-4: Maille cristalline du V ₂ O ₅ tiré de l'application java du site webmineral.com.....	11
Figure 2-5: Conductivité du V ₂ O ₅ en fonction de la température pour les trois axes cristallins[7]	11
Figure 2-6 : Résistance du VO ₂ en fonction de la température (gauche). Transmittance du VO ₂ en fonction de la température (droite)[20]	13
Figure 2-7: Schéma d'une chambre de dépôt par pulvérisation cathodique réactive	14
Figure 2-8: Hystérésis de la pression en fonction du flux de gaz réactif [25].....	15
Figure 2-9 Stœchiométrie des couches en fonction des pressions d'oxygène et totales (gauche). Résistivité et TCR en fonction du contenu en oxygène des couches (droite)[34]	19
Figure 2-10: Images MET du multicouche de Moon. Avant le recuit (gauche). Après le recuit (droite)[35]	20
Figure 2-11: XRD avant et après recuit (gauche). Spectre XPS après recuit (droite).....	21
Figure 3-1: Schéma de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit d'oxygène	22
Figure 3-2: Cartographie n&k de l'épaisseur de l'échantillon Exp01-w05	24
Figure 3-3: Clichés de diffraction en différents points de la tranche Exp01-w23	24
Figure 3-4: Types de mesures de diffraction des rayons X et plan cristallins analysés	26
Figure 3-5: Cliché de diffraction du porte-échantillon.....	27
Figure 3-6: Clichés de diffraction du même échantillon Exp01-w23	28
Figure 3-7: Schéma des mesures 4PP	32
Figure 3-8: Exemple de contacts pour la méthode Van Der Pauw	33

Figure 3-9: Facteur de correction F pour la méthode Van Der Pauw[53].....	34
Figure 3-10: Images MET d'échantillons de l'expérience 1. Comparaison avec n&k.....	35
Figure 4-1: Courbe d'hystérésis du voltage entre les électrodes du dépôt en fonction du débit d'oxygène.....	38
Figure 4-2: Schéma de la structure de l'échantillon multicouche analysé.....	41
Figure 5-1: Images AFM en hauteur 0.75 μm X 0.75 μm des couches métalliques de la série 1 expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm. R_q est la rugosité moyenne	44
Figure 5-2: XRD et identification des pics correspondants au V et au V7O3 des couches métalliques de la série 1 de l'expérience 1.....	45
Figure 5-3: Images AFM en hauteur 0.75 μm X 0.75 μm des couches oxydées de la série 1 expérience 1.Échelle de couleur 0-60 nm.	46
Figure 5-4: Images AFM en phase 0.75 μm X 0.75 μm des couches oxydées de la série 1 expérience 1. Échelle de couleur 0-25°.	46
Figure 5-5: ImagesMEB à grossissement égal des couches oxydées de la série 1 expérience 1 ...	46
Figure 5-6: XRD des couches oxydées série 1 expérience 1. Agrandissement à 15.35° (droite)..	47
Figure 5-7: XRD de l'échantillon Exp01-w05 et identification du V2O5	48
Figure 5-8: Courbes ω du pic (001) du V2O5à 20.25° des couches oxydées série 1 expérience 1	48
Figure 5-9 : Courbe ω du pic (200) duV2O5à 15.35° de l'échantillon Exp01-w05.....	49
Figure 5-10: Images MET de l'échantillon Exp01-w05. En champ clair (A et B). C :En champ sombre aligné sur le pic (011) du substrat de silicium., D :HR-TEM selon le même alignement	51
Figure 5-11: Autre région du Exp01-w05. En champ clair (A).En champ sombre (B) aligné sur le pic (011) du silicium	52
Figure 5-12: Cliché de diffraction de la zone imagée à l'image B de la figure 5-11 et identification des plans cristallinsdu V2O5.....	53

Figure 5-13: Images MET de l'échantillon Exp01-w03. En champ clair (A et C). HR-TEM (B et D). Cliché de diffraction de la région Diff 6 (E). Cliché de diffraction de la région Diff 7 (F)	54
Figure 5-14: Survol XPS des échantillons Exp01-w05 et Exp01-w03	56
Figure 5-15: XPS-HR de l'échantillon Exp01-w05	57
Figure 5-16: XPS-HR des échantillons Exp01-w05 et Exp01-w03	57
Figure 5-17: Images AFM en hauteur 0.75 μm X 0.75 μm des couches métalliques de la série 2 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm.	60
Figure 5-18: XRD des couches métalliques de la série 2 de l'expérience 1. Pics du V et du V703	60
Figure 5-19: Images AFM en hauteur 0.75 μm X 0.75 μm des couches oxydées de la série 2 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm.	61
Figure 5-20: Images AFM en phase 0.75 μm X 0.75 μm des couches oxydées de la série 2 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-25°.	61
Figure 5-21: XRD des couches oxydées de la série 2 expérience 1. Agrandissement du pic à 15.35° (droite)	62
Figure 5-22: Images AFM en hauteur 0.75 μm X 0.75 μm des couches métalliques de la série 3 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm.	63
Figure 5-23: XRD des couches métalliques de la série 3 de l'expérience 1. Pics correspondants au V et au V703	63
Figure 5-24: Images AFM en hauteur 0.75 μm X 0.75 μm des couches oxydées de la série 3 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm.	64
Figure 5-25: Images AFM en phase 0.75 μm X 0.75 μm des couches oxydées de la série 3 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-25°.	64
Figure 5-26: XRD des couches oxydées de la série 2 expérience 1. Agrandissement du pic à 15.35° (droite)	65
Figure 5-27: XRD des échantillons Exp01-w16 et Exp01-w17. Pics du V205.	66

Figure 5-28: XRD de l'échantillon Exp01-w17 à CM-O. Pics du V307	66
Figure 5-29: Images MET de l'échantillon Exp01-w17. En champ clair (A et B). HR-TEM de la partie épaisse et décollée(C). HR-TEM de la mince sous-couche d'amorce (D)	68
Figure 5-30:Cliché de diffraction TEM de l'échantillon Exp01-w17 et plans du V205.....	69
Figure 5-31: Images AFM des couches métalliques en hauteur 0.75 μm X 0.75 μm de la série 4 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm.	70
Figure 5-32: XRD des couches métalliques de la série 4 de l'expérience 1. Pics du V et du V703	70
Figure 5-33: Images AFM en hauteur 0.75 μm X 0.75 μm . Échelle de couleur 0-60 nm.	71
Figure 5-34: Images AFM en phase 0.75 μm X 0.75 μm des couches oxydées de la série 4 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-25°.	71
Figure 5-35: XRD des échantillons en mode oxydé de la série 4 de l'expérience 1. Agrandissement du pic à 15.35°	72
Figure 5-36: XRD du Exp01-w23. Pics du V205 et V307	72
Figure 5-37: Courbes ω du pic (001) à 20.25° du V205 pour les couches en mode oxydé de la série 4 de l'expérience 1	73
Figure 5-38: Images MEB à grossissement égal des échantillons à 8 kW de l'expérience 2	76
Figure 5-39: Images AFM en hauteur 0.98 μm X 1.33 μm des échantillons déposés à 8 kW de l'expérience 2. Échelle de couleur 0-250 nm.	76
Figure 5-40: Images AFM en phase 0.98 μm X 1.33 μm des échantillons déposés à 8 kW de l'expérience 2. Échelle de couleur 0-15°.	77
Figure 5-41: XRD des couches déposées à 8kW de l'expérience 2. Échantillons déposés à 100°C (haut), 300°C et pics du V205et V307 (milieu) et 450°C (bas).....	78
Figure 5-42: XRD pour les couches de 225 secondes déposées à 8 kW de l'expérience 2	79
Figure 5-43: Images MET de l'échantillon Exp02-w15. En champ clair et identification de l'axe c du V205(A, B et C). D : Cliché de diffraction et taches du V205 et du V307	80

Figure 5-44: Images MET de l'échantillon Exp02-w13. En champ clair (A,B,C et D) avec identification de l'orientation (001) du V2O5	81
Figure 5-45: XPS-HR des échantillons Exp02-w13 et Exp02-w15	82
Figure 5-46: Images MEB à grossissement égal des couches déposées à 2 kW de l'expérience 2	84
Figure 5-47: Images AFM en hauteur 0.98 μm X 1.33 μm des couches déposées à 2 kW de l'expérience 2. Échelle de couleur 0-250 nm.	85
Figure 5-48: Images AFM en phase 0.98 μm X 1.33 μm des couches déposées à 2 kW de l'expérience 2. Échelle de couleur 0-15°.	85
Figure 5-49: XRD des couches déposées 2 kW de l'expérience 2. Pics de référence du V2O5 et mise en évidence des bosses inconnues	86
Figure 5-50: XRD de l'échantillon multicouches Exp03-w01 et du monocouche Exp01-w22	91
Figure 5-51: Images MET de l'échantillon Exp03-w01 multicouche. A et B : vue de l'empilement complet et mise en évidence de la position des couches métalliques de l'empilement. C : Vue de la transition amorphe-V2O5(001)–semi-cristallin pour le premier oxyde. D : Mêmes observations de la transition pour le troisième oxyde.	93
Figure 5-52: Schématisation des couches de l'empilement sur une image MET	94
Figure 5-53: Courbes expérimentales et simulées de RBS pour l'échantillon multicouches	96
Figure 5-54: XRD de l'empilement Exp03-w10 avant et après le recuit	97
Figure 5-55: XRD de l'échantillon Exp01-w22 avant et après recuit	97
Figure 5-56: XRD de l'échantillon Exp01-w22 et identification du VO2 (B)	98
Figure 6-1: Plage de stœchiométrie non-observée avec le système de dépôt actuel en rouge	100
Figure 6-2: Épaisseur $n\lambda/4$ et ratio $I(001)/I(200)$ en fonction du débit d'oxygène de l'expérience 1	101
Figure 6-3: Pourcentage d'oxygène par RBS en fonction du débit d'oxygène pour l'expérience 1	103
Figure 6-4: Ratio $I(001)/I(200)$ en fonction de l'épaisseur pour l'expérience 1	105

Figure 6-5: Contrainte en fonction de l'épaisseur pour l'expérience 1	106
Figure 6-6: Épaisseur déposée en fonction de la tension de polarisation pour l'expérience 1	107
Figure 6-7: Nombre d'orientations cristallines observées en XRD en fonction du temps et de la température pour l'expérience 2	109
Figure 6-8: Ratio $I(001)/I(200)$ en fonction de la tension de polarisation pour l'expérience 1	110
Figure 6-9: Schéma du mécanisme de croissance des couches avec polarisation du substrat	112
Figure 6-10: Résistivité et ratio $I(001)/I(200)$ en fonction du débit d'oxygène pour les couches avec seulement du V2O5 de l'expérience 1	115
Figure 6-11 : Taille latérale des grains (001) du V2O5 et résistivité pour l'expérience 1	116
Figure 6-12: Résistivité en fonction du nombre d'orientations cristallines pour l'expérience 2 ..	117
Figure 6-13: Résistivité en fonction du nombre d'orientations du V3O7 en XRD de l'expérience 2	118

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Général

VO_x Oxyde de vanadium

rt à température de la pièce

Méthodes de caractérisation :

4PP Mesure de résistance quatre pointes

AFM Microscopie à force atomique

n&k Réflectométrie spectrale

MEB Microscopie électronique à balayage

MET Microscopie électronique en transmission

MIT Transition métal-isolant

RBS Rutherford Back Scattering

VDP Mesure de résistance par méthode Van Der Pauw

XPS Spectrométrie photoélectronique à rayons X

XRD Diffraction des rayons X

Paramètres du dépôt :

B Tension de polarisation au substrat (V)

D_{Ar} Débit d'argon durant le dépôt (sccm)

D_{O_2} Débit d'oxygène durant le dépôt (sccm)

f Fréquence de la pulsation de la tension de dépôt (kHz)

P_T Pression totale dans la chambre de dépôt (Pa)

\mathcal{P} Puissance appliquée à la cble (kW)

t Temps de dépôt (s)

T_{sub} Température du substrat durant le dépôt ($^{\circ}\text{C}$)

Propriétés mesurées :

%O Pourcentage de composition d'oxygène

α Coefficient d'expansion thermique (%/K)

Dens Densité massique (g/cm³)

$\frac{I(001)}{I(200)}$ Ratio de l'intensité XRD des orientations (001) et (200) du V₂O₅

n Indice de réfraction

$N_{V_2O_5}$ Nombre de d'orientations différentes du V₂O₅ en XRD

$N_{V_3O_7}$ Nombre d'orientations différentes du V₃O₇ en XRD

$N_{tot}N_{V_2O_5}+N_{V_3O_7}$

ρ Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)

R_q Rugosité moyenne (nm)

R_s Résistance de feuille (Ω/\square)

TCR Coefficient de résistance en température (%/K)

T_d Taux de dépôt

Thk Épaisseur de la couche (Å)

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Exemple de mesure RBS	131
ANNEXE 2 : Validation des mesures électriques	133
ANNEXE 3 : Fiches de diffraction	136
ANNEXE 4 : Images MEB en coupe.....	156

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Les caméras infrarouges possèdent un important potentiel d'implantation dans le domaine commercial. Ce secteur représentera un marché mondial de 3 400 millions de dollars d'ici 2016, notamment pour l'inspection de bâtiments et de pièces mécaniques, le contrôle de procédés industriels et la vision nocturne des véhicules, des appareils de surveillance, des pompiers et des militaires[1]. Cependant, le coût élevé de production des caméras infrarouges limite leur utilisation actuelle presque exclusivement aux secteurs de haute technologie et militaire.

Les bolomètres sont des dispositifs qui détectent le changement de résistance d'un matériau soumis à une variation de température causée par la radiation infrarouge. Grâce aux techniques de microfabrication, il est maintenant possible de réaliser des matrices de microbolomètres. L'oxyde de vanadium (VO_x), le silicium amorphe et de BaSrTiO_3 sont les matériaux les plus utilisés comme composants actifs. Le VO_x offre la meilleure performance en termes de sensibilité et de bruit. Bien que celui-ci soit utilisé dans plus de 50% des applications commerciales, tous les travaux soulèvent des problèmes d'uniformité des propriétés, ce qui limite de manière importante le rendement des procédés de production à grande échelle[2]. La recherche sur le VO_x étant encore dans ses débuts, les couches rapportées dans la littérature sont polyphasées et peu caractérisées.

1.1 Problématique du projet

1.1.1 Contraintes du design de bolomètre

Le bolomètre rendant une lecture de la radiation infrarouge incidente à sa position, il est possible de réaliser une matrice de microbolomètres pour en faire une caméra infrarouge. La figure 1-1 montre un schéma simplifié d'une telle caméra avec deux pixels. La fabrication complète du dispositif est complexe, mais les principes de base sont ici présentés afin de mettre le matériau actif dans son contexte d'utilisation.

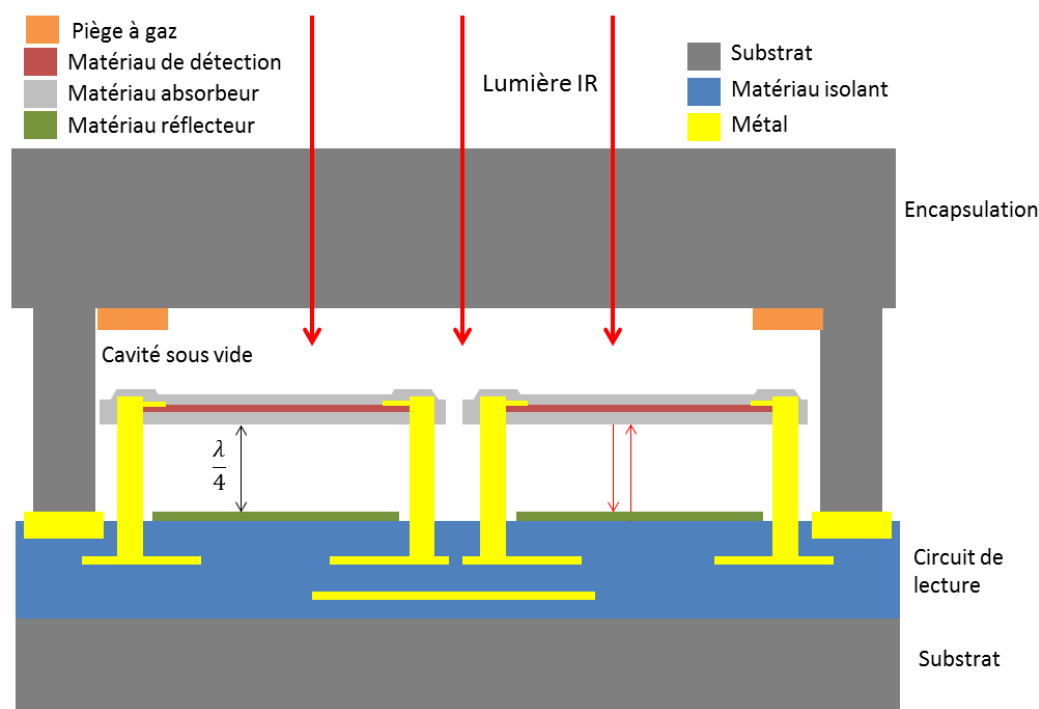


Figure 1-1 : Schéma d'une caméra infrarouge avec microbolomètres

Un matériau absorbant se réchauffe sous la radiation infrarouge incidente. Ce dernier chauffe un matériau actif ayant un grand changement de résistance en fonction de la température. Un courant passe à travers le matériau actif et détecte le changement de résistance. Lorsqu'il n'y a plus de radiation incidente, le matériau actif retourne à la température ambiante. Comme il est primordial que le matériau actif soit isolé thermiquement du circuit de lecture qui génère de la chaleur, les matériaux absorbants et actifs sont disposés dans une membrane suspendue. Les piliers de la membrane servent de contact électrique entre le matériau actif et le circuit de lecture. Les bolomètres doivent être encapsulés sous vide afin d'éviter le transport thermique entre les pixels et avec le circuit de lecture. Un deuxième substrat est gravé puis collé au premier substrat comprenant les microbolomètres de façon à créer une cavité hermétique autour de ceux-ci. Un matériau ayant des propriétés d'absorption de gaz lorsque chauffé a préalablement été déposé sur le substrat d'encapsulation afin de pouvoir créer le vide dans la cavité.

1.1.2 Propriétés du bolomètre dépendantes du matériau actif

La responsivité DC du dispositif est donnée par:

$$\mathfrak{R} = \frac{\eta \beta i_B \alpha R}{G}$$

où η est l'absorbance du dispositif, β est proportionnel à la fraction du pixel qui est active, i_B est le courant traversant la membrane, α est le coefficient de résistance en température (TCR), R est la résistance et G est la conductance thermique. De ces variables, le TCR, la résistance et la conductivité thermique sont dépendants de la nature du matériau actif de détection.

La conductivité thermique de la couche active est une propriété qui n'a pas été considérée lors de cette étude. Le transfert thermique par la membrane peut cependant être contrôlé par l'épaisseur de la couche et la géométrie du pixel. La résistance de feuille ciblée par le design du circuit de lecture du bolomètre est d'environ 100 k Ω /□. Cette propriété dépend grandement de la nature du matériau et du circuit de lecture. Le TCR dépend également de la nature du matériau. La valeur mesurée pour un même échantillon peut varier dépendamment de l'intervalle de température mesuré. Il faut donc être vigilant lors des comparaisons avec la littérature et appliquer une méthodologie rigoureuse. Dans l'équation suivante k est la constante de Boltzmann et E_a est l'énergie d'activation.

$$TCR = \alpha = \frac{1}{R(20^\circ C)} \left(\frac{dR}{dT} \right) \approx \frac{E_a}{kT^2}$$

1.1.3 Limites imposées par les procédés de fabrication

Pour suspendre la membrane, les matériaux absorbeurs et de détection doivent être déposés sur une résine polymérique sacrificielle. Cette résine se dégrade à haute température, si bien que les dépôts ne peuvent se faire à une température supérieure à 300°C. Une fois la résine enlevée et le dispositif encapsulé, les pièges à gaz doivent être activés par un recuit à 400°C durant deux heures. Le matériau de détection doit conserver ses propriétés cibles après ce recuit. De plus, la très faible épaisseur du métal de contact déposé sur le matériau de détection limite la rugosité de celui-ci à une dizaine de nanomètres. Le tableau 1-1 résume ces contraintes.

Tableau 1-1 : Contraintes sur les propriétés du matériau imposées par son intégration au bolomètre

Propriété	Contrainte
Résistance de feuille	50-125 k Ω /□
TCR	> 2%/K
Rugosité	< 10 nm
Épaisseur	100-300 nm
Température de dépôt	<300°C
Recuits subséquents	400°C pour 2 heures

1.2 Objectifs du projet

Le projet vise le développement d'un procédé de dépôt de VO_x par pulvérisation cathodique réactive. Afin de réaliser une couche mince qui pourra être intégrée dans le bolomètre du collaborateur industriel, les deux objectifs suivants ont été identifiés.

- 1- Relier l'effet des paramètres de dépôt suivants avec la structure et les propriétés électriques des couches:
 1. L'état d'oxydation de la chambre
 2. La pulsation de la tension DC
 3. La polarisation du substrat
 4. Le temps de déposition
 5. La température de dépôt
 6. La puissance

- 2- Optimiser les propriétés électriques du matériau par la diffusion de couches minces de vanadium métallique dans le VO_x de façon à ce que le matériau final ait une résistance de feuille entre 50 et 200 k Ω /□ et une valeur absolue du coefficient de résistance en température (TCR) supérieure à 2%/K.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Les connaissances scientifiques préexistantes relatives au projet sont résumées dans cette section. Les phases et propriétés de l'oxyde de vanadium sont tout d'abord répertoriées. Le dépôt par pulvérisation magnétron et les impacts de ses différents paramètres selon la littérature seront également présentés. Ces deux aspects sont ensuite regroupés dans une revue des articles du VO_x déposé pour des applications bolométriques. Finalement, les méthodes d'amélioration des propriétés tentées par les chercheurs du domaine sont rapportées.

2.1 Oxyde de vanadium

Le grand nombre de phases différentes de l'oxyde de vanadium rend son dépôt complexe. Cette section présente les différentes phases du VO_x ainsi que leurs propriétés d'intérêt. Même si ce matériau fait l'objet d'études scientifiques depuis les années 70, on retrouve de nombreuses contradictions dans la littérature. La variabilité des microstructures et des méthodes de synthèse expliquent le manque de cohérence. Par conséquent, il est nécessaire d'analyser les résultats rapportés avec un regard critique, tout spécialement si une seule technique de caractérisation a été utilisée pour connaître la structure. Tous les paramètres de dépôt ne sont pas mentionnés dans chaque article et la géométrie des systèmes influence la valeur des paramètres à utiliser.

L'oxyde de vanadium, comme tous les oxydes de métal de transition, possède un grand nombre de phases stables à cause de l'orbitale de valence 3d du métal. Puisqu'il n'existe qu'une faible différence d'énergie entre les orbitales d^{n-1} , d^n et d^{n+1} , plusieurs différents états d'oxydation sont possibles. Les oxydes principaux : VO, VO_2 , V_2O_3 et V_2O_5 , n'ont qu'une seule valence, soit respectivement V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} . Il existe aussi une variété d'oxydes à valence mixte. Les phases de Wadsley comportent un mélange de valences V^{4+} et V^{5+} , alors que les phases de Magnéli sont un mélange de V^{3+} et V^{4+} [3]. Les phases mixtes sont créées par la présence de lacunes d'oxygène dans la maille. Lorsque que présentes en assez grande concentration, les lacunes se coordonnent pour former des plans de stress qui déforment la symétrie du cristal. La stœchiométrie est donc différente sans avoir une grande densité de défauts ponctuels [4].

2.1.2 Phases et propriétés

Les tableaux suivants présentent un résumé des structures cristallines et des propriétés électriques disponibles pour les phases du système V-O. Ces informations ont été tirées de la base de données Landolt-Börnstein de Springer[7].

Tableau 2-1 : Phases à valence unique de l'oxyde de vanadium

Phase	% O	Système cristallin	Stab.	Conditions	Param. de maille (Å et degrés)	Groupe espace	Densité (g/cm ³)	TCR (%/K)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
VO₂(M)	66.6	Monocl.	Méta	T<68°C	a=5.75 b=5.42 c=5.38 $\beta=122.6^\circ$	P21 /c (14)	4.57	-4.5	16
VO₂(R)	66.6	Tétrag. rutile	Stable	T>68°C	a=b=4.55 c=2.88	P42 /mmm (136)	4.65		
VO₂(B)	66.6	Monocl.	Méta	Produit par réduction du V ₂ O ₅	a=12.03 b=3.693 c=6.42 $\beta=106.6^\circ$	C2/m	4.03		
VO₂(A)	66.6	Tétrag.	Méta	Transition de VO ₂ (B) à VO ₂ (R)	a=b=8.450 c=7.686	P42/nmc (138)	4.03		
V₂O₃	60	Trigon. corundum	Stable	T>-105 °C	a=4.9717 c=14.003	$R\bar{3}c$	4.87	0.14	0.005
V₂O₅	71.4	Orthoromb	Stable	T<280 °C	a=11.51 b=4.37 c=3.56	D2h-Pmmn	3.36	-2.7	50-1000
β - V₂O₅	71.4	Tétrag.	Stable	Produit en pulvérisation	a=b=14.259 c=12.576				

Tableau 2-2: Phases de Wadsley de l'oxyde de vanadium V_nO_{2n+1}

Phase	% O	Système cristallin	Conditions	Paramètre de maille (Å)	Groupe d'espace	Densité (g/cm ³)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
V₃O₇	70	Monoclinique		a=21.921 b=3.679 c=18.341 $\beta=95.61^\circ$	C2/c	3.61	
V₄O₉	69.2	Orthorhombique		a=10.356 b=8.154 c=16.559	Cmcm	3.777	
V₆O₁₃	68.4	Monoclinique	T>-123°C	a=11.921 b=3.6811 c=10.147 $\beta=100.88^\circ$	C2/m	3.885	1250

Tableau 2-3: Phases de Magnéli de l'oxyde de vanadium V_nO_{2n-1}

Phase	% O	Système cristallin	Conditions	Paramètre de maille (Å)	Groupe d'espace	Densité (g/cm ³)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
V₃O₅(M1)	62.5	Monoclinique	T<157°C	a=10.004 b=5.040 c=9.854 β =137.9	C _{2h} ⁴ – P2/c	4.643	50
V₃O₅(M2)	62.5	Monoclinique		a=9.859 b=5.0416 c=6.991 β =109.478°	C _{2h} ⁵ – P2 ₁ /c	4.690	50
V₄O₇	63.6	Triclinique	T>-23°C	a=5.509 b=7.008 c=12.256 α =95.10° β =95.17° γ =109.25°	P $\bar{1}$ (C _i ¹)	6.211	15
V₅O₉	64.3	Triclinique	T>-138	a=5.472 b=7.003 c=8.727 α =97.49° β =112.40° γ =109.1°	C _i $\bar{1}$ – A $\bar{1}$	4.735	250
V₆O₁₁	64.7	Triclinique	T>16.67	a=5.44 b=6.99 c=23.66 α =98.5° β =120.9° γ =108.9°	P $\bar{1}$ (C _i ¹)	6.294	
V₇O₁₃	65	Triclinique	T<50	a=5.43 b=7.00 c=15.16 α =98.0° β =125.5° γ =108.9°	P $\bar{1}$ (C _i ¹)	6.251	
V₈O₁₅	65.2	Triclinique		a=5.43 b=6.99 c=37.08 α =99.0° β =128.5° γ =109.0°	P $\bar{1}$ (C _i ¹)	6.258	
V₉O₁₇	65.3	Triclinique		a=5.418 b=7.009 c=45.231 α =39.3° β =74.5° γ =108.9°	P $\bar{1}$ (C _i ¹)		

Tableau 2-4: Phase non-stœchiométrique VO de l'oxyde de vanadium

Phase	% O	Système cristallin	Paramètre de maille (Å)	Groupe d'espace	Densité (g/cm ³)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
VO_x0.8<x<1.3	44-56.5	Cubique rocksalt	4.03<a<4.14	Fm $\bar{3}$ m	5.8-5.2	-0.039

Tableau 2-5: Phases faiblement oxygénées et non-stœchiométriques de l'oxyde de vanadium

Phase	% O	Système cristallin	Paramètre de maille (Å)	Groupe d'espace	Densité (g/cm ³)
V₃O₄	0.57	Cubique	a=8.457	Fd-3m (227)	4.9
V₇O₃	0.30-0.36	Monoclinique	a=9.507 b=2.935 c=7.695 $\beta=90.84^\circ$	C2/m (12)	6.259
VO_{0.33}	0.13-0.22				
V₁₆O₃	0.03-0.22	Tétragonal	a=11.96 c=6.604	I4/mmm	6.068
V₈O	0.08-0.12				
V	0-0.04	Cubique	a=3.0274	Im3m (229)	6.097

Tableau 2-6: Propriétés de l'oxyde de vanadium amorphe

Phase	% O	Densité (g/cm ³)	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	TCR (%/K)
VO_x Amorphe [8]	0.67-0.71	5.8-5.2	43- 29 800	3.02-4.45

2.1.3 VO_x pour les applications infrarouges

De toutes les phases reportées dans la section précédente, le V_2O_5 et le VO_2 sont celles qui le sont le plus souvent utilisées dans les bolomètres. Leurs propriétés sont discutées plus en détail dans cette section.

V_2O_5 : Le V_2O_5 a le plus haut niveau d'oxydation avec son orbitale $3d^0$ et constitue la phase la plus stable du système [9]. Une structure de grains rectangulaires (*nano-bâtonnets*), comme présenté à la figure 2-3, est rapportée à plusieurs occasions dans la littérature pour les couches minces déposées par pulvérisation cathodique réactive[10]–[12].

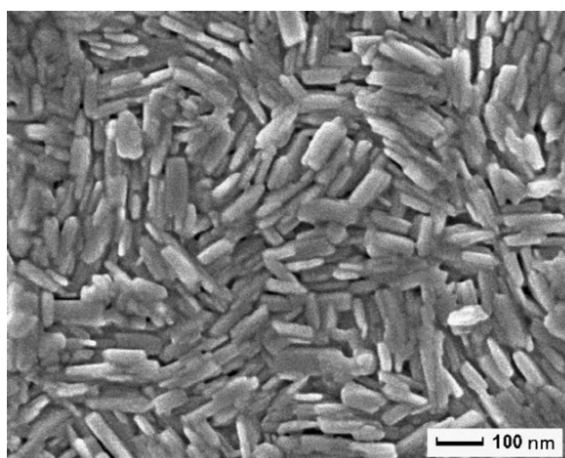


Figure 2-3: Structure en *nano-bâtonnets* du V_2O_5 [10]

Le V_2O_5 est un empilement de feuillets reliés entre eux par des forces de Van De Walls. Cette structure particulière lui confère de nombreuses applications pour le stockage d'ions et la catalyse, notamment pour les batteries au lithium et les détecteurs de gaz [3]. La faible force du lien entre les feuillets permet d'insérer des molécules entre ceux-ci ou de carrément les dissocier dans l'eau. Cette sensibilité au milieu aqueux est cependant un inconvénient à l'utilisation de ce matériau pour les bolomètres puisque les étapes subséquentes de fabrication du dispositif requièrent souvent une gravure humide. Le groupe de Moon a remédié à ce problème en protégeant son VO_x par une mince couche de SiN_x [13].

On note un flagrant manque de cohérence dans la littérature par rapport à la définition des axes cristallins de cette phase. La convention utilisée pour ce projet est celle de la base de données de diffraction JCPDS, soit l'axe (001) étant perpendiculaire au plan des feuillets et l'axe le plus long étant (100) a , comme le présente la figure 2-4.

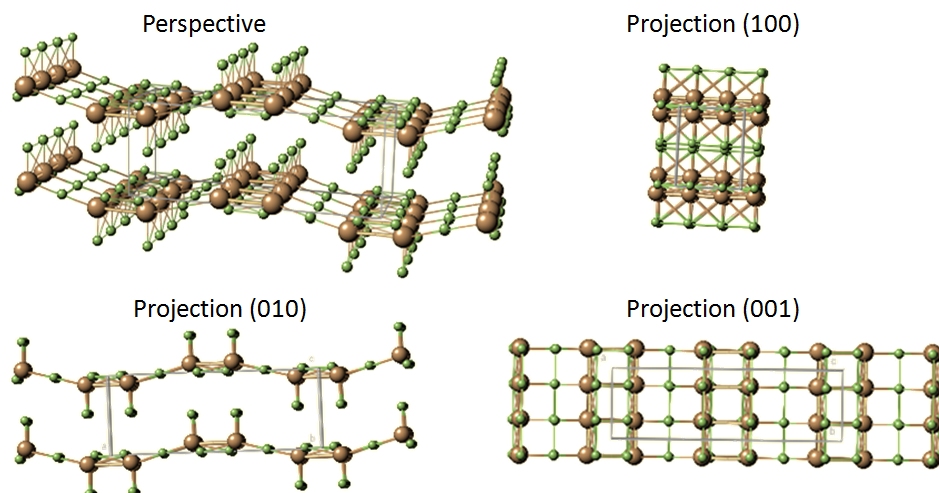


Figure 2-4: Maille cristalline du V_2O_5 tiré de l'application java du site webmineral.com

La conductivité du V_2O_5 dans la direction des trois axes cristallins en fonction de la température est donnée par la base de données Landolt-Börnstein de Springer Minerals (figure 2-5). Cette figure inverse les axes b et c par rapport à la définition de JCPDS. Il faut comprendre de ce graphique que la conductivité est réduite dans la direction perpendiculaire aux feuillets.

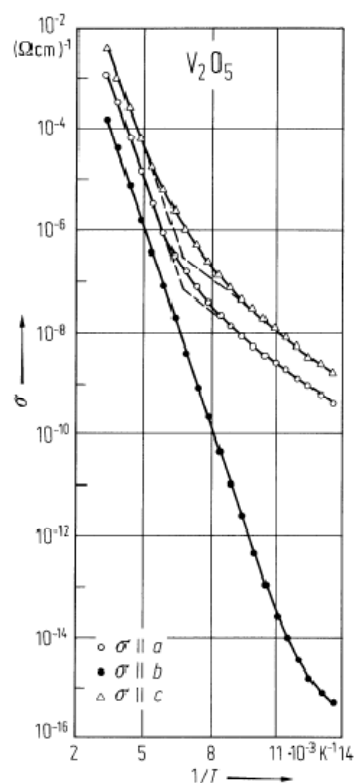


Figure 2-5: Conductivité du V_2O_5 en fonction de la température pour les trois axes cristallins[7]

Le V_2O_5 est un semiconducteur de type n dont les porteurs sont introduits par des lacunes d'oxygène dans la maille. La valence des atomes de vanadium dans le V_2O_5 étant V^{5+} , une lacune d'oxygène apporte un électron supplémentaire et crée une valence V^{4+} . Le saut de cet électron d'un atome de vanadium à l'autre assure la conduction. Cet électron entraîne une forte déformation de la maille sur son passage, formant un polaron. À température de la pièce, les polarons sont influencés par le potentiel de la lacune d'oxygène. À plus haute température, ces derniers sont libres et l'énergie d'activation diminue [14], [15].

Bien que cette phase possède un TCR intéressant de l'ordre de $-5\%/K$, sa résistance est trop grande pour être utilisée seule comme matériau de détection dans les bolomètres. Cependant, comme il s'agit de la phase la plus stable, elle est très fréquemment rencontrée lors de la caractérisation des dépôts. Elle peut agir comme point de départ au développement d'un matériau adéquat puisque plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour en changer les propriétés. Par exemple, lorsque le matériau est déposé par pulvérisation cathodique, sa structure dépend de la température de dépôt. La phase est généralement amorphe lorsque déposée à température pièce. Pour de plus grandes températures, la couche mince s'oriente d'abord avec l'axe (001) perpendiculaire au substrat, puis de façon aléatoire au-dessus de $300^\circ C$ [3]. Des recuits peuvent aussi servir à réduire cette phase tel que présenté à la section 2.4.2.

VO_2 : La transition de métal à semi-conducteur du VO_2 à $68^\circ C$ entraîne un changement de résistance et de transmittance. Cela lui confère des applications pour les fenêtres intelligentes, les interrupteurs et les mémoires optiques [16]–[19]. La figure 2-6 présente les hystérèses de résistance et de transmittance en fonction de la température [20]. La configuration semi-conductrice combine un excellent TCR et une résistivité appropriée aux bolomètres. Même si la transition est causée par une distorsion de la maille, les couches minces de VO_2 ont été démontrées résistantes à plus de 10^8 cycles [21]. Cependant, la résistance doit varier de façon linéaire pour la détection infrarouge. La transition à $68^\circ C$ pose donc une borne supérieure en température aux conditions d'utilisation de cette phase pour cette application. De plus, il a été démontré que des centres de germination peuvent commencer à se former à une température aussi basse que $8^\circ C$, ce qui entraîne une hausse du bruit $1/f$ de la caméra[22].

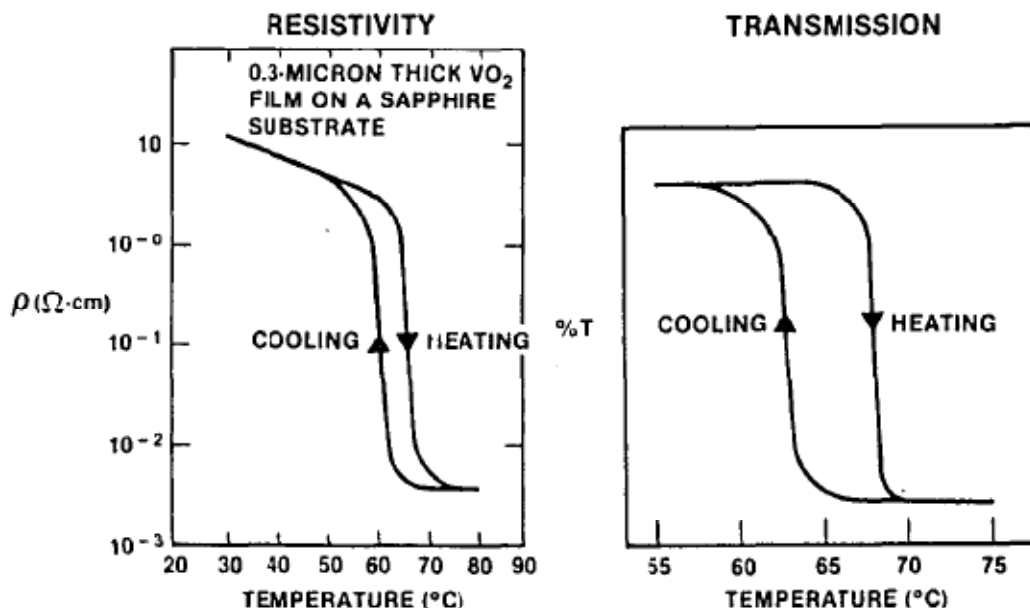


Figure 2-6 : Résistance du VO_2 en fonction de la température (gauche). Transmittance du VO_2 en fonction de la température (droite)[20]

2.2 Dépôt par pulvérisation cathodique réactive

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt où des atomes ayant été éjectés d'une cible sous l'effet d'un bombardement ionique se déposent sur un substrat pour former une couche mince. Le système est composé d'une cible et d'un substrat dans une atmosphère de gaz inerte, généralement de l'argon. Une forte tension est appliquée à la cible. Soumis à ce potentiel, un électron quelconque est accéléré et ionise un atome de l'atmosphère gazeuse. L'électron secondaire créé est à son tour accéléré et ionise d'autres atomes. La réaction s'amplifie en cascade jusqu'à former un plasma stable. Les ions d'argon chargés positivement sont accélérés vers la cible et la pulvérisent. Les atomes éjectés de la cible se déposent partout dans la chambre, dont sur le substrat pour y former la couche mince désirée.

2.2.1 Pulvérisation magnétron

La pulvérisation magnétron utilise un champ magnétique près de la cible pour augmenter le bombardement. Dans ce champ, les électrons suivent une trajectoire hélicoïdale, ce qui rallonge leur parcours et augmente la chance de collisions ionisantes avec les atomes du plasma. L'augmentation du nombre d'ions entraîne une hausse du taux de dépôt.

2.2.2 Pulvérisation réactive

L'introduction d'un gaz réactif dans la chambre de dépôt permet de réaliser des couches minces composées d'un mélange d'atomes de ce gaz et de la cible, tels que des oxydes et des nitrures. Par exemple, pour les oxydes, l'oxygène se dépose partout dans la chambre, dont sur la cible, créant un oxyde sur celle-ci. Si le taux de pulvérisation de la cible est plus faible que le taux d'oxydation, la cible devient complètement oxydée. Ce phénomène, appelé empoisonnement de la cible, a un important impact sur le taux de dépôt. Une fois la cible empoisonnée, le taux d'éjection de la cible diminue radicalement. Les oxydes ayant généralement de plus forts liens chimiques, moins d'ions ont l'énergie suffisante pour les pulvériser[23], [24]. La figure 2-7 présente un schéma d'un système de dépôt par pulvérisation magnétron réactive.

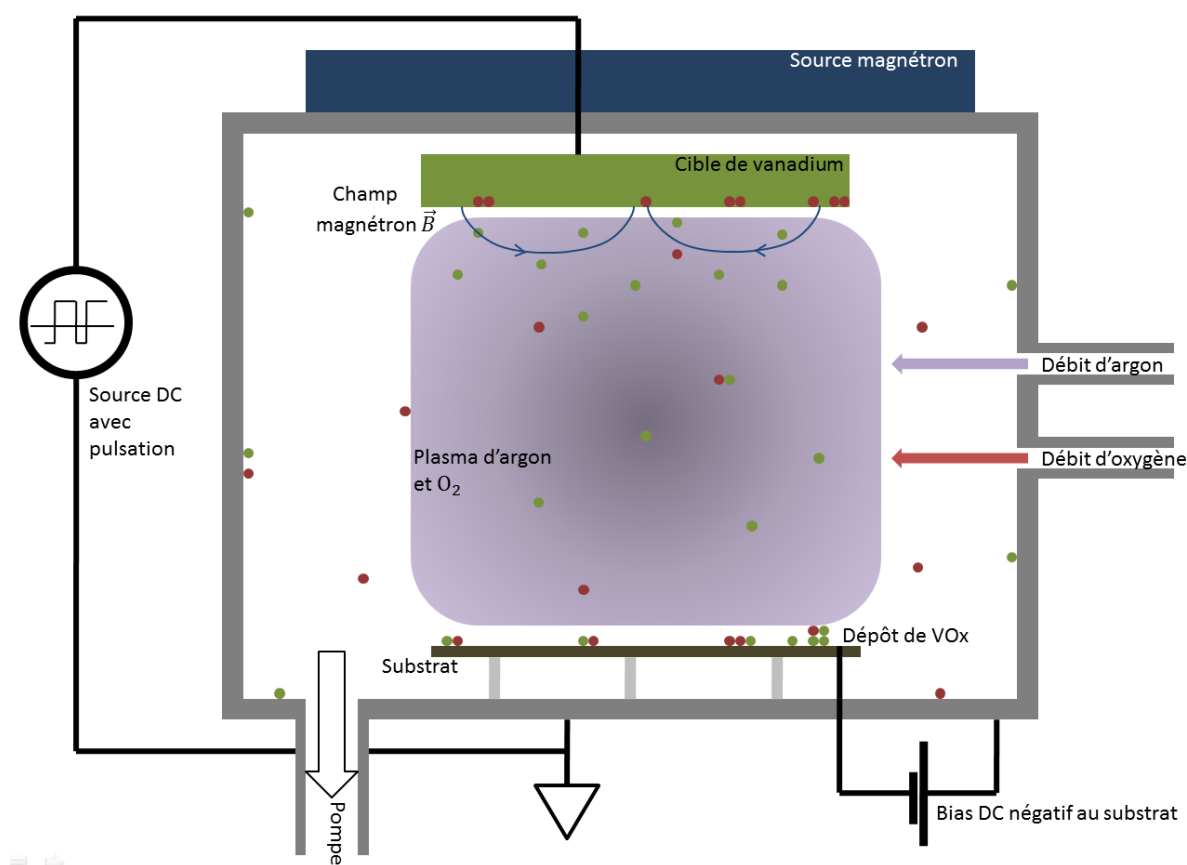


Figure 2-7: Schéma d'une chambre de dépôt par pulvérisation cathodique réactive

La courbe de pression de gaz réactif en fonction de son débit présentée en figure 2-8 permet de voir une hystérésis causée par l'empoisonnement de la cible. Cette courbe présente un débit et une pression d'azote, le comportement est cependant analogue à celui de l'oxygène. À faible débit, le gaz réactif est tout d'abord absorbé par la chambre, la cible et le substrat. Le taux de

pulvérisation de la cible étant plus grand que celui d'empoisonnement, la cible reste métallique. Une augmentation du débit correspond à une augmentation de la quantité d'oxygène absorbée par le système, ce qui laisse la pression stable. Puis au point B, le débit d'oxygène est assez grand pour que le taux d'empoisonnement égale celui de pulvérisation. Ce point est instable et une très faible variation du débit entraîne l'empoisonnement complet de la cible. Le taux d'éjection diminue radicalement, moins d'atomes de la cible peuvent réagir avec le gaz réactif, diminuant subitement la capacité d'absorption du réactif du système. À partir du point D, tous les absorbeurs du système sont saturés et la pression varie linéairement. Une fois la cible empoisonnée, il faut cependant diminuer le flux jusqu'à un plus faible débit que la cassure initiale pour désoxyder la cible à cause des forts liens de l'isolant. Le régime transitoire n'est pas approprié aux dépôts sur de grands substrats à cause de son instabilité et de sa non-uniformité radiale. Une cible n'ayant pas un état d'oxydation constant sur toute sa surface produit des couches très non-uniformes à cause de la différence de taux de dépôt.

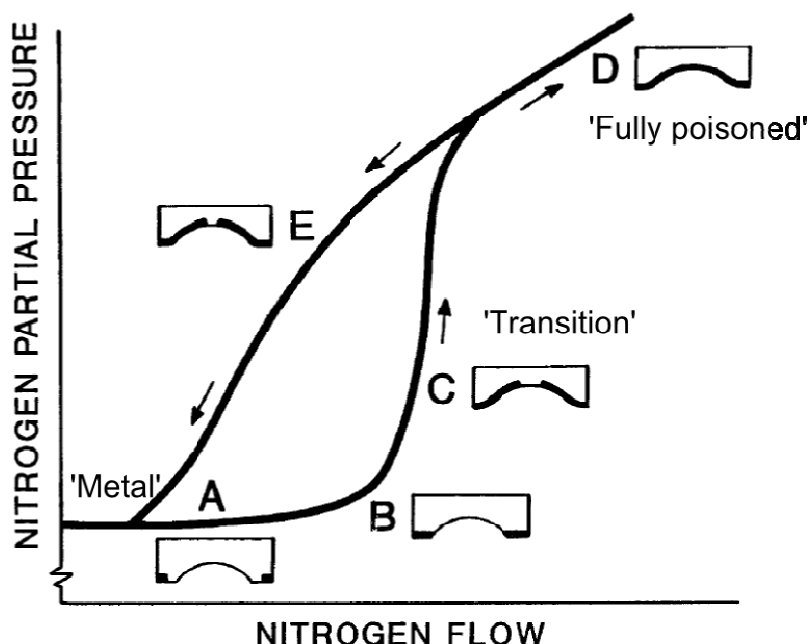


Figure 2-8: Hystérésis de la pression en fonction du flux de gaz réactif [25]

2.2.3 Pulsation à la cible

Une cible empoisonnée est isolante électriquement et accumule les charges des ions la bombardant. Cette accumulation de charge peut venir à repousser les ions et créer des arcs électriques dans le plasma. Pour remédier à ce problème, le potentiel de la cible peut être inversé

pendant une courte période de temps. Ce sont alors les électrons du plasma qui sont accélérés vers la cible. Étant beaucoup plus mobiles que les ions, ces derniers viennent annuler l'accumulation de charge en une courte durée. Le potentiel appliqué peut être de forme RF ou carré. Comme il n'y a pas de pulvérisation durant une fraction du temps et que c'est une puissance fixe qui est appliquée, le taux de dépôt est diminué. La pulsation appliquée à la pulvérisation réactive a pour effet d'augmenter le flux et l'énergie des espèces arrivant au substrat ainsi que de modifier le ratio O/V [26].

2.2.4 Polarisation du substrat

La structure et les propriétés de la couche mince peuvent être modifiées en appliquant une tension négative au substrat. Les ions positifs du plasma situés près du substrat y sont attirés et le bombardent. En ajustant cette tension de polarisation, il est possible d'augmenter la mobilité des adatoms ou même de les repulvériser. La polarisation du substrat est connue pour densifier le matériau, réduire le taux de dépôt, réduire la taille des grains et, dans certains cas, changer leur orientation préférentielle [27].

La polarisation du substrat est largement utilisée par les expérimentateurs pour contrôler les propriétés de l'oxyde de vanadium. Son effet sur la structure de la couche déposée reste cependant nébuleux. Miyazaki a observé une diminution de la température de transition du VO_2 pour des tensions de 80V en pulvérisation RF [28]. Cette variation a été attribuée au dommage causé à la couche mince par l'augmentation du bombardement. Gauntt reporte quant à lui la présence de vides colonnaires à travers des couches de VO_x déposées en pulvérisation DC sans polarisation [29]. En ajoutant une polarisation RF, une disparition des vides est observée. Ce changement de morphologie est attribué à une alternance des modes où la couche est déposée et gravée par le bombardement. Ce genre de porosité a aussi été observé dans des couches de VO_2 déposées par Kusano [30].

Le tableau 2-7 résume les différents paramètres de la pulvérisation réactive et donne un sommaire de leurs impacts sur le système. Ces impacts sont tous interreliés. Par exemple, la puissance devrait augmenter le taux d'éjection du métal de la cible. Par conséquent, davantage de métal est disponible pour réagir avec le gaz réactif et le flux nécessaire de ce dernier pour causer l'empoisonnement de la cible sera plus grand.

Tableau 2-7: Paramètres du dépôt par pulvérisation réactive et impacts sur la couche déposée

Paramètre	Impact
Débit d'argon (D_{Ar})	- Taux de pulvérisation
Débit d'oxygène (D_{O_2})	- Empoisonnement de la cible
Pression totale (P_T)	- Taux de dépôt
Ratio D_{O_2}/D_{Ar}	- Empoisonnement de la cible - Ratio O/V de la couche déposée
Puissance fixée (P)	- Énergie des ions pulvérisés - Niveau d'empoisonnement de la cible
Polarisation du substrat (B)	- Énergie des espèces adsorbées sur le substrat - Pulvérisation du substrat
Fréquence de la pulsation (f)	- Quantité de vanadium pulvérisé (ratio O/V) - Énergie des espèces pulvérisées
Température du substrat (T_{sub})	- Énergie des espèces adsorbées

2.3 Dépôt du VO_x

Plusieurs techniques de dépôt ont déjà été explorées afin de créer des couches minces d'oxyde de vanadium ayant le plus grand TCR possible. Les techniques de dépôt par laser pulsé, par faisceau d'ions, par dépôt chimique en phase vapeur et par épitaxie par jets moléculaires ont toutes permises de réaliser des couches aux propriétés intéressantes. Il existe aussi plusieurs traitements durant ou après le dépôt permettant d'améliorer les propriétés des couches. Le dopage de la cible, les recuits thermiques ainsi que les empilements de couches seront discutés dans la section 2.4.

Le tableau 2-8 présente les résultats des meilleures couches de VO_x pour les applications d'imagerie infrarouge déposées sous la température limite de 300°C. L'uniformité devient un paramètre d'importance capitale avec le transfert progressif de l'industrie vers les substrats de 200 mm de diamètre. Le dépôt par pulvérisation cathodique est préféré par l'industrie pour son taux de dépôt élevé et sa grande uniformité [31].

Tableau 2-8: Résumé des propriétés des couches de VO_x réalisées par différentes techniques de dépôt

Méthode	Année	TCR (%/K)	Résistance de feuille (kΩ/□)	Phases	T _{sub} dépôt (°C)	T _{sub} recuit (°C)	Référence
Pulvérisation par faisceau d'ion	2013	-6.5	20	VO ₂ + V ₂ O ₃	rt	-	Chen[32]
Dépôt par laser pulsé (PLD)	2003	-2.8	10	amorphe	300	-	Nagendra [33]
Pulvérisation cathodique et recuit	2012	-2.8	50	VO+ amorphe	rt	300	Dickey [34]
Pulvérisation cathodique dopée et recuit	2005	-4.0	100	Amorphe V-W-O	rt	300	Moon[35]
Pulvérisation cathodique, multicouche et recuit	2003	-2.0	10	V ₂ O ₅ + VO ₂ + V ₂ O ₃	300	300	Moon[13]

Un groupe de recherche de Pennsylvania State University (Dickey) s'est spécialisé dans la production d'un composite d'amorphe et de VO FCC pour les applications bolométriques [34], [36]–[38]. Leurs couches, déposées par pulvérisation DC pulsée à 20 kHz et avec polarisation RF, sont dominées par la composante cristalline pour des stœchiométries inférieures à $x=1.8$ et par la composante amorphe pour des stœchiométries supérieures. L'image de gauche de la figure 2-9 montre la composition en oxygène x des couches pour différents débits de gaz. Cette structure a été observée de part et d'autre de la cassure d'empoisonnement de la cible. La phase amorphe a un bon TCR, mais est très isolante tandis que la partie cristalline a un très faible TCR, mais est très conductrice. Modifier la proportion cristalline permet d'obtenir des couches adéquates pour les microbolomètres. L'image de droite de la figure 2-9 montre les propriétés électriques en fonction stœchiométrie des couches.

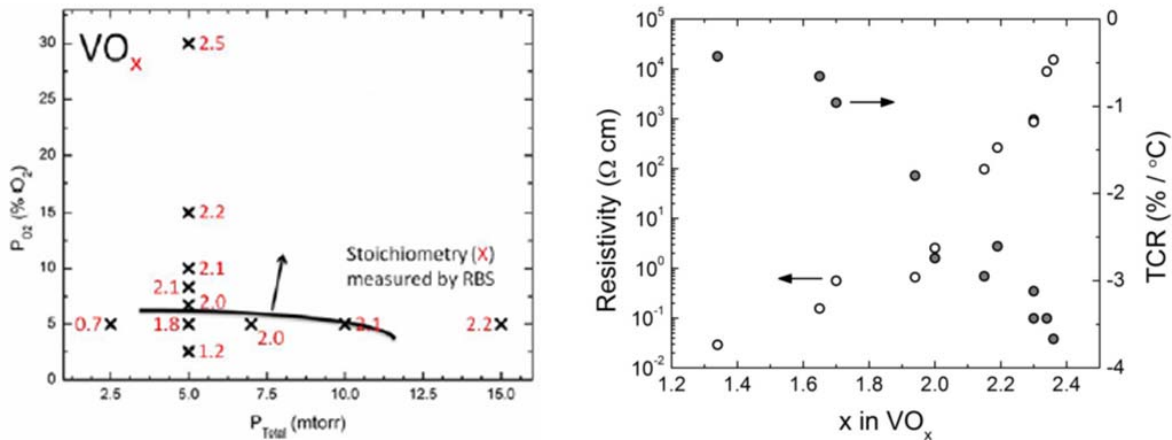


Figure 2-9 Stœchiométrie des couches en fonction des pressions d'oxygène et totales (gauche). Résistivité et TCR en fonction du contenu en oxygène des couches (droite)[34]

2.4 Modification des propriétés du VO_x

2.4.1 Dopage

Il est possible de modifier les propriétés électriques du VO_x en y ajoutant des impuretés interstitielles qui viennent déformer la maille et modifier la densité de porteurs. Le dopage peut être fait par deux méthodes distinctes :

- 1- Par co-pulvérisation, où une deuxième cible est pulvérisée en même temps dans la chambre.

Le groupe de Moon et al. a réalisé des couches minces amorphes dopées au tungstène ayant un TCR de $-4\%/K$ et des résistances de feuille variant entre 40 et 10 $k\Omega/\square$. Les couches ont été déposées par co-sputtering RF suivi d'un recuit à $300^\circ C$ en atmosphère d'oxygène variant de 30 à 90 minutes. Le ratio tungstène sur vanadium de 5% donne le meilleur TCR[35].

- 2- En choisissant une cible de vanadium contenant déjà les impuretés voulues.

Cette deuxième option est une des options possibles avec la chambre de dépôt utilisée par le partenaire industriel du projet. L'inclusion d'impuretés a largement été étudiée dans la littérature afin de modifier la température de transition du VO_2 [39]–[41]. La base de données de Springer Materials donne les courbes de la transition de résistance en fonction de la température pour l'inclusion de plusieurs types d'impuretés. Ce genre de dopage n'a pas été étudié sur le V_2O_5 , mais pourrait potentiellement introduire davantage de porteurs dans le matériau et ainsi améliorer sa conduction électrique.

2.4.2 Recuits

Les recuits ont été utilisés par de nombreux groupes afin de réduire la stœchiométrie de l'oxyde de vanadium [21], [42]–[45]. Le groupe de Benmoussa a notamment montré la réduction de couches minces de V_2O_5 orientées (001) vers le VO_2 avec un recuit de 1h30 à 400°C sous vide [45]. La stœchiométrie de leur matériau est cependant restée inchangée pour un recuit à 300°C. Ils reportent également la présence de groupes hydroxyles sur la surface après recuit. La séquence de désoxydation du V_2O_5 lorsque recuit sous vide à des températures supérieures à 400°C est décrite par Ningiy [21] .



Une atmosphère d'hydrogène permet d'accélérer la réduction du V_2O_5 pour des températures supérieures à 550°C [46]. La vitesse de réduction dépend également de l'épaisseur de la couche.

2.4.3 Multicouches

Le groupe de Moon et al. ont aussi exploré l'option des empilements $V_2O_5/V/V_2O_5$ suivi d'un recuit sous oxygène [13], [35], [47]. Le V_2O_5 et le vanadium métallique étant facilement déposés, le but est de faire diffuser l'empilement lors du recuit pour former les oxydes avec de meilleures propriétés électriques. Des couches avec des TCR de l'ordre du -2 %/K et des résistances d'environ 10 k Ω/\square ont été réalisées. La figure 2-10 montre des images MET de l'empilement avant et après recuit.

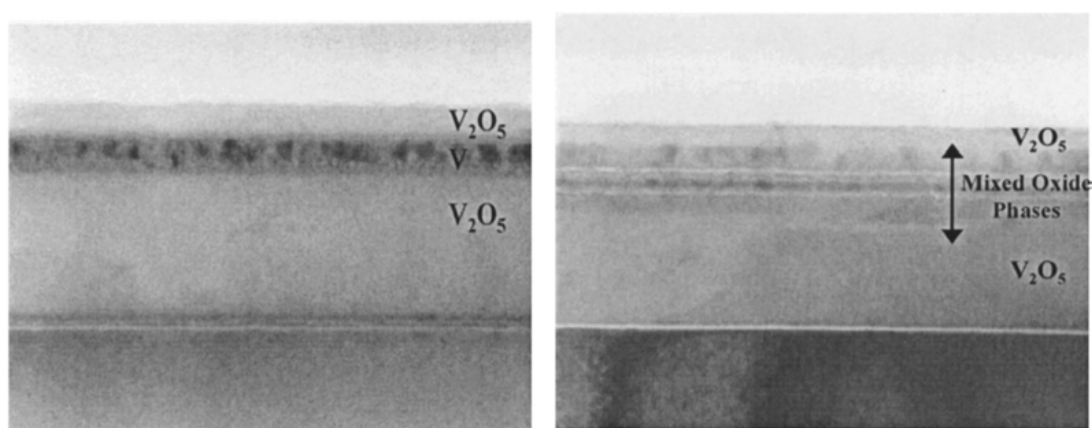


Figure 2-10: Images MET du multicouche de Moon. Avant le recuit (gauche). Après le recuit (droite)[35]

Les mesures XRD prises n'ont pas révélé la présence d'autres phases que le V_2O_5 . Cependant, à la figure 2-11 en XPS, la déconvolution du pic 2p du vanadium montre la présence d'états V^{2+} , V^{3+} et V^{5+} selon les auteurs. Ils proposent donc une couche « d'oxydes mixtes ».

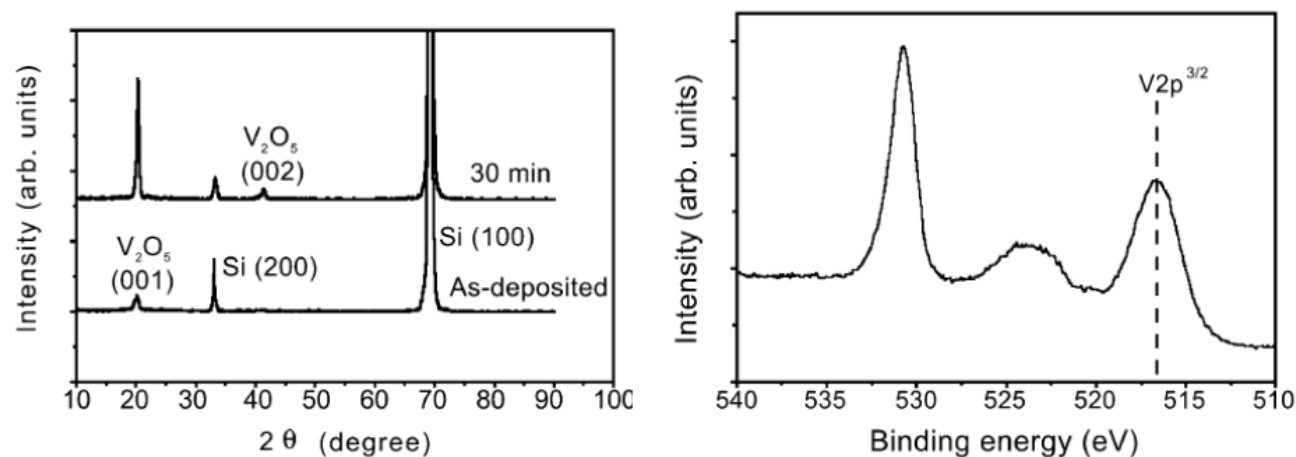


Figure 2-11: XRD avant et après recuit (gauche). Spectre XPS après recuit (droite).

2.5 Résumé

En résumé, l'oxyde de vanadium est un matériau complexe pouvant prendre plusieurs formes. Ces formes peuvent être ardues à identifier et à différencier. De plus, les propriétés électriques, thermiques et optiques dépendent fortement d'aspects microstructuraux tels la taille, l'orientation des grains et le mélange de phases. Déposer ce matériau de façon contrôlée et reproductible par pulvérisation réactive s'avère un défi de taille auquel s'attaque la communauté scientifique depuis les années 70. L'instabilité de l'hystérésis d'empoisonnement ainsi que l'interrelation des paramètres de dépôt sont critiques à la structure et aux propriétés du matériau déposé. Des opérations post-dépôt sont également possibles afin de modifier les propriétés de la couche.

CHAPITRE 3 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Cette section couvre les concepts, détails expérimentaux et limites des techniques expérimentales utilisées dans le cadre du projet. Des exemples de calibration et de contre-vérification des résultats sont aussi présentés. Les dépôts et certaines mesures ont été réalisés au Centre de Collaboration MiQro Innovation (C2MI). Une partie des mesures à Polytechnique ont été faites avec l'aide de collaborateurs pour accélérer le processus vu le grand nombre d'échantillons à analyser. Pour les techniques très spécialisées ou pour lesquelles la formation est plus longue, les mesures ont été faites avec la compagnie des experts de la technique. De cette façon, les mesures provenant d'une dizaine de méthodes de caractérisation ont pu être comparées.

3.1 Pulvérisation cathodique réactive

Les concepts de base de cette technique ont été présentés dans la revue de littérature.

3.1.1 Hystérésis d'empoisonnement

Lors de la formation de l'oxyde sur la cible, la tension entre celle-ci et la mise à la terre varie dû au changement de la constante diélectrique des matériaux à l'intérieur du condensateur créé entre les deux. Le niveau d'empoisonnement de la cible peut donc être connu par cette tension. Une variation du débit d'oxygène dans la chambre permet de tracer une hystérésis de l'empoisonnement comme schématisé à la figure 3-1. Même si cette hystérésis varie en fonction des paramètres de dépôt tel la polarisation, la pulsation et la puissance, les échantillons déposés au même point par rapport aux cassures sont exposés au même ratio O/V.

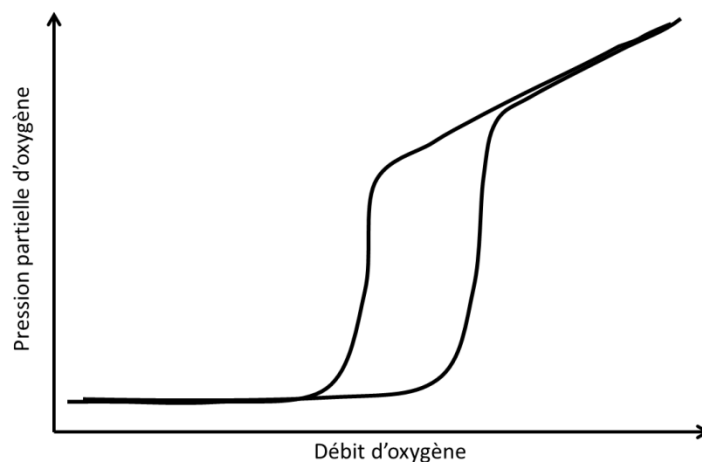


Figure 3-1: Schéma de la pression partielle d'oxygène en fonction du débit d'oxygène

3.1.2 Détails expérimentaux

Le système de dépôt utilisé est un *Sigma* de SPTS situé au C2MI. Six chambres de dépôt ou de traitement sont reliées par une chambre de transfert. La chambre de dépôt utilisée est équipée d'une cible de vanadium de pureté 4N et de débitmètres de 120 sccm pour l'argon et de 50 sccm pour l'oxygène. Les gaz sont de pureté 5N5 et 5N respectivement. Les substrats de silicium (100) de 200 mm de diamètre sont préalablement recouverts de 200 nm de SiO₂ thermique. Les dépôts ont été effectués par les participants du projet chez Teledyne DALSA selon les étapes suivantes :

1. Substrat dans un sas d'insertion sous vide (10^{-5} torr)
2. Substrat transféré dans la chambre de transfert sous haut vide (10^{-7} torr)
3. Substrat transféré dans la chambre de préparation et chauffé durant 60 secondes (300°C, 1 torr, atmosphère d'argon)
4. Simultanément à l'étape 3, la chambre de dépôt est conditionnée dans les conditions de dépôt. Un premier plasma désoxyde la chambre et monte la puissance en 15 secondes. Le plasma de dépôt est ensuite maintenu durant 10 secondes et arrêté
5. Substrat transféré dans la chambre de dépôt sur un porte-échantillon à 300°C
6. Départ du plasma et stabilisation après 8 secondes. Maintien du plasma pour la durée du dépôt
7. Arrêt du plasma après le temps de dépôt
8. Transfert vers le sas d'insertion et refroidissement de la tranche sous 65°C
9. Exposition des tranches à l'atmosphère ambiante

Le porte-échantillon sur lequel le substrat est déposé pour le dépôt est maintenu à une température cible. Un thermocouple est placé à l'arrière et un système de refroidissement est enclenché lorsque la température varie de plus de 5°C. Plus le gradient de la température du thermocouple en fonction du temps est fort, plus la température réelle sur le substrat sera élevée.

Après le dépôt de VO_x, les mesures n&k et flexus (techniques décrites dans les sections suivantes) sont faites sur les tranches entières au C2MI. Les tranches sont ensuite envoyées à Polytechnique et des échantillons de 1X2 cm sont clivés au centre dans un rayon de 3 cm.

3.1.3 Uniformité spatiale

Le système Olympian de n&k décrit à la section 3.10 permet de déterminer l'épaisseur et la densité en fonction de la position sur la tranche. Même si certains dépôts sont non-uniformes sur les bords, le centre des gaufres reste uniforme. À titre d'exemple, la figure 3-2 présente la cartographie de l'épaisseur obtenue par n&k pour l'échantillon Exp01-w05 de l'expérience 1.

Pour les points à l'intérieur de 3.1 cm de rayon du centre, la déviation standard de l'épaisseur est de 2 nm et celle de l'indice de réfraction est de 0.0009. Par conséquent, on approxime que le matériau provenant des trois centimètres du centre de la tranche est uniforme.

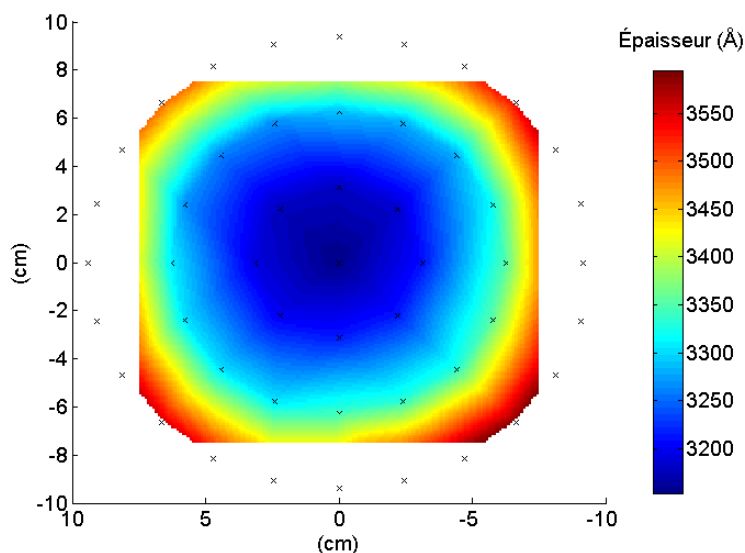


Figure 3-2: Cartographie n&k de l'épaisseur de l'échantillon Exp01-w05

La figure 3-3 présente des clichés de diffraction pris en différents endroits de l'échantillon Exp01-w23. Les courbes prises au centre et à mi-rayon sont pratiquement superposées, ce qui renforce l'hypothèse que le matériau est uniforme.

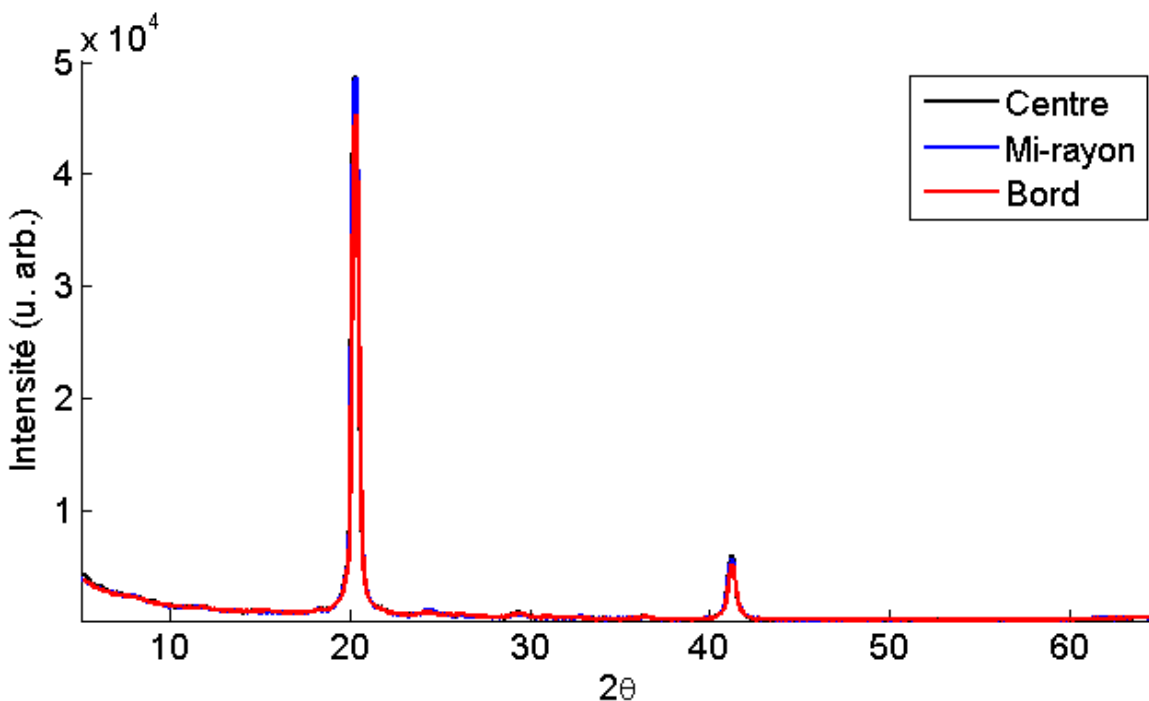


Figure 3-3: Clichés de diffraction en différents points de la tranche Exp01-w23

3.2 Diffraction des rayons X (XRD)

Le XRD permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon. Un faisceau de rayons X incident à la surface de l'échantillon est diffracté par les plans cristallins. Le faisceau interfère en fonction de la différence de parcours optique engendrée par la réflexion de plans ayant différents espacements interplanaires. Cela donne lieu à des pics d'interférence constructive à des angles définis par l'équation de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

où n est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde, d est l'espacement interplanaire et θ est l'angle de Bragg. Des bases de données répertorient l'angle et l'intensité des pics associés aux différentes phases. Ces données peuvent aussi être calculées à partir des paramètres de maille présentés au chapitre 2.

3.2.1 Types de mesures

Les différentes configurations de mesures XRD sont expliquées ci-dessous et schématisées à la figure 3-4.

- Courbe ω (Rocking Curve): Balayage de ω en gardant 2θ constant. Les plans de même distance interplanaire ayant différentes orientations par rapport à la normale de l'échantillon sont étudiés.
- θ - 2θ (Bragg-Brentano): Les angles d'incidence et du détecteur sont balayés de façon couplée en gardant ω à la moitié de 2θ . Ce balayage permet d'identifier toutes les distances interatomiques des plans qui sont parallèles à la surface de l'échantillon. En faisant le même scan, mais inclinant l'échantillon, on balaye les mêmes plans qui sont orientés selon cette inclinaison spécifique.
- Detector Scan (Asymmetric scan): Balayage de 2θ en gardant ω constant. Bien que ce type de mesure étudie de façon couplée la distance interplanaire et l'orientation, elle s'avère utile pour la caractérisation des couches minces. Un faible angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon donne une plus grande intensité du signal provenant de la surface, ce qui permet de caractériser des couches très minces. Ces mesures sont faites en gardant ω fixe, habituellement entre 0.2 et 2° et en balayant 2θ . Le vecteur \vec{S} de l'espace réciproque suit la courbe de la sphère d'Ewald. Ces mesures permettent, jointes à un scan symétrique, de découpler les changements de composition et de stress.

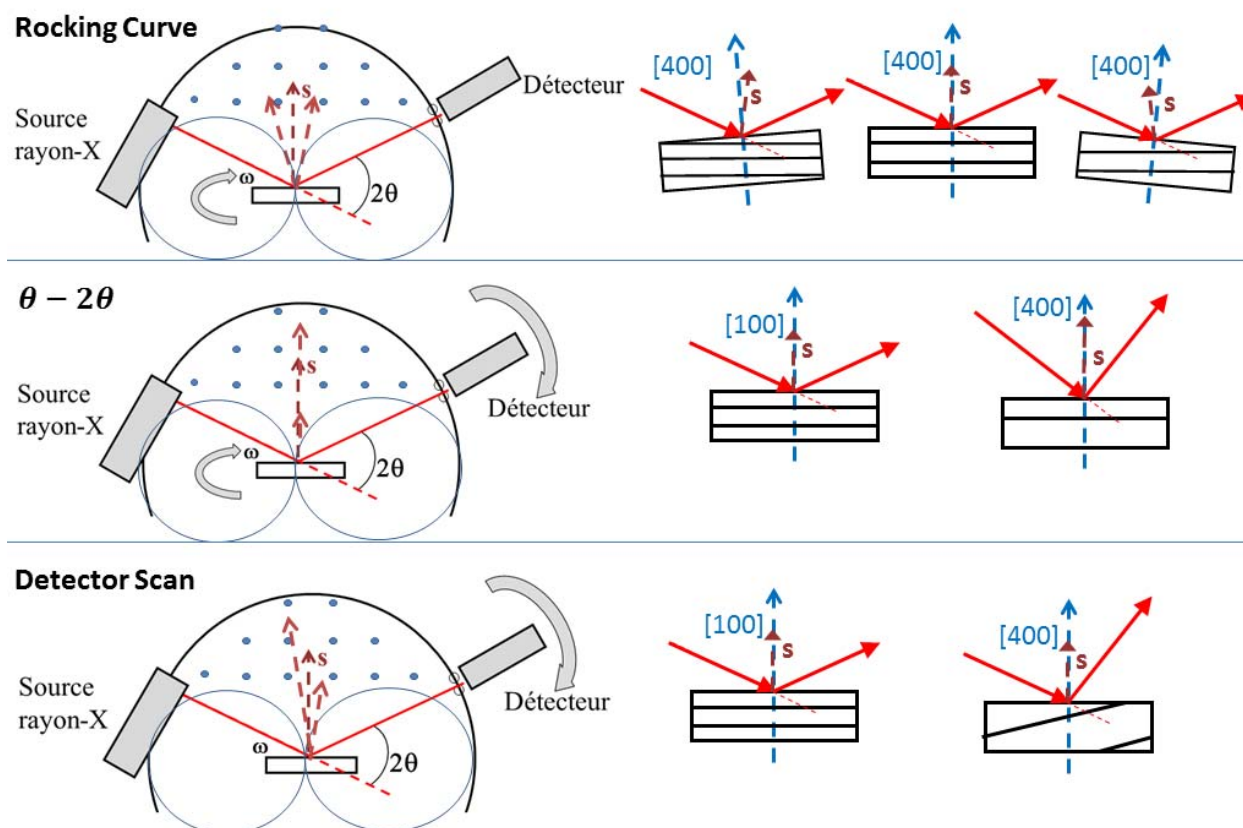


Figure 3-4: Types de mesures de diffraction des rayons X et plan cristallins analysés

3.2.2 Détails expérimentaux

Un diffractomètre D8 Discover de Bruker avec comme radiation la raie $K\alpha$ du cuivre à 1.5418 Å est utilisé. La base de données du *International Center for Diffraction Data* (ICDD) a été consultée afin de répertorier toutes les phases d'intérêt de l'oxyde de vanadium[48].

Le faisceau incident sur l'échantillon a une largeur de 1 mm et une hauteur de 12 mm. Les échantillons ont été clivés et placés de façon à ce que le faisceau ne dépasse pas sur le porte-échantillon. Cependant, des caractéristiques appartenant à ce dernier étaient parfois visibles sur les clichés. La figure 3-5 montre le cliché du porte-échantillon fait d'aluminium anodisé comportant un arrière-plan amorphe et des pics intenses à 38.00, 44.25 et 64.55°. Des pics appartenant au plan (200) et (400) du substrat de silicium sont parfois présents sur les clichés dépendamment de l'alignement de l'échantillon. Le tableau 3-1 résume les pics observés sur les mesures n'appartenant pas au VO_x .

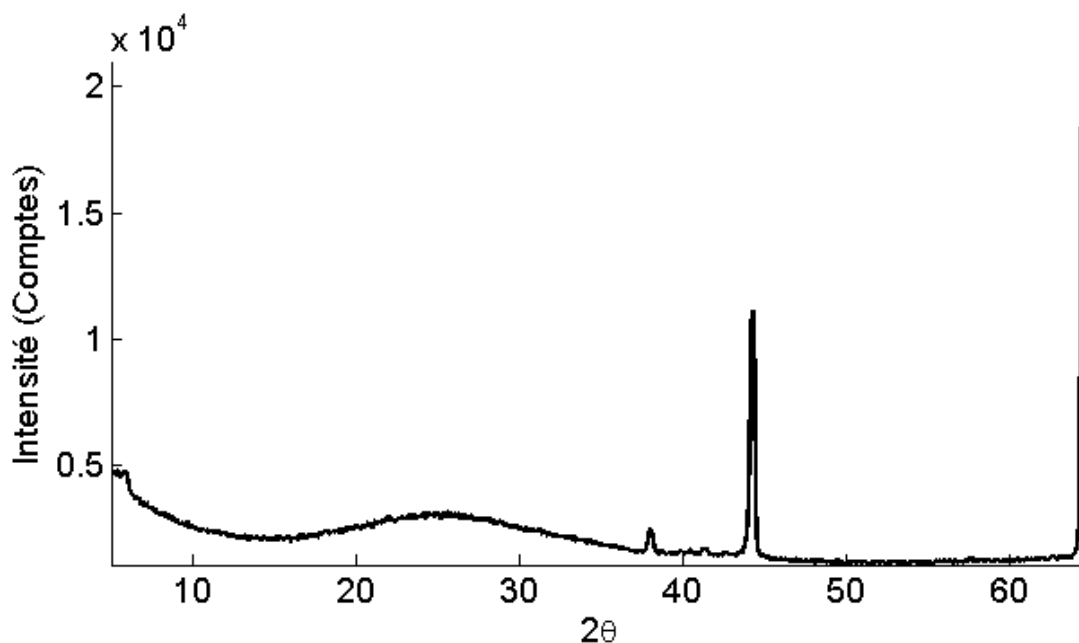


Figure 3-5: Cliché de diffraction du porte-échantillon

Tableau 3-1: Pics observés en XRD provenant du substrat et du porte-échantillon

Source	2θ (degrés)
Substrat de silicium	33.1
	61.75
Porte-échantillon	38.00
	44.25
	64.55

3.2.3 Incertitudes

La résolution angulaire dépend de la largeur de pas fait par le goniomètre lors de la mesure. Pour toutes les mesures θ - 2θ , le pas a été gardé constant à 0.05° et le temps d'intégration à 2 secondes par point. L'intensité incidente sur l'échantillon a été fixée à 140 000 comptes. La figure 3-6 montre le cliché de diffraction pris à deux reprises avec réalignement sur un même échantillon (Exp01-w23). L'apparition des pics de silicium est observée pour une des mesures. À partir des intensités du pic à 20.25° appartenant au V_2O_5 , la précision sur l'intensité est estimée à 0.5%.

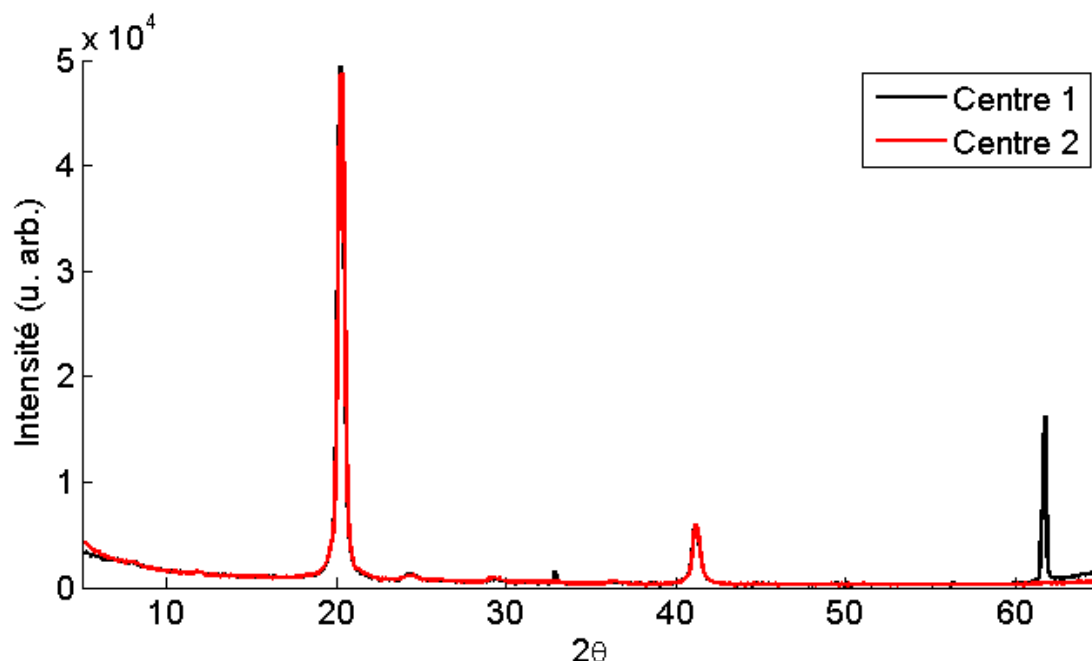


Figure 3-6: Clichés de diffraction du même échantillon Exp01-w23

3.3 Spectroscopie par rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

Le RBS est une technique de caractérisation qui permet de connaître quantitativement la composition et la densité surfacique d'un échantillon en fonction de la profondeur. Un faisceau d'ions d'hélium à haute énergie est envoyé sur l'échantillon. Les ions collisionnent élastiquement avec les atomes de l'échantillon. Dépendamment de la masse des atomes, les ions subiront une perte d'énergie spécifique. Un détecteur mesure l'énergie du faisceau rétrodiffusé et il est possible de modéliser la composition de l'échantillon à l'aide de logiciels spécialisés.

3.3.1 Détails expérimentaux

Le Tandetron de l'Université de Montréal a été utilisé pour les mesures. Le faisceau d'ions d'hélium permet une analyse de la composition en profondeur avec une résolution de 10 nm sur plus de 200 nm de profondeur. L'analyse est aveugle à l'hydrogène. Les mesures ont été faites en collaboration avec Martin Chicoine de l'Université de Montréal et les spectres analysés à l'aide du logiciel SimNRA [49]. L'énergie du faisceau d'ions d'hélium était entre 3.0 et 3.6 MeV pour toutes les mesures. Le pourcentage d'oxygène de la couche obtenu par RBS sera représenté par « %O » dans la section des résultats.

3.3.2 Incertitudes

La canalisation du faisceau d'ions est la source d'incertitude majeure de la composition des couches d'oxyde de vanadium. En mesurant le même échantillon plusieurs fois, l'incertitude sur le pourcentage d'oxygène de la couche est estimée à $\pm 3\%$.

3.4 Spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS)

Cette technique irradie l'échantillon de rayons X pour en ioniser les atomes et étudier l'énergie cinétique des électrons éjectés. Plusieurs mécanismes de relaxation peuvent être responsables de l'émission des électrons. Pour les photoélectrons, qui sont l'objet de l'observation en XPS, l'énergie cinétique observée dépend de l'énergie de liaison entre l'électron et l'atome E_L , de la fréquence de la radiation incidente ν et du travail de sortie ϕ .

$$E_K = h\nu - E_L - \phi$$

Des électrons Auger et *shake up* peuvent aussi être émis et considérés dans l'identification des pics. La chambre d'analyse est sous vide afin d'éviter la contamination de la surface. Les électrons éjectés proviennent des 10 premiers nanomètres de la surface.

L'échantillon se charge en irradiant des électrons. Une correction par rapport à l'énergie du pic connu de l'orbitale 1s du carbone est effectuée. Tous les échantillons ayant été exposés à l'air ont des traces de carbone en surface, ce qui rend cette calibration universelle.

L'aire des pics recueillis permet de donner une analyse quantitative de la composition de l'échantillon. Les aires doivent être normalisées par un facteur de sensibilité $F.S.$ de Wagner [50]. Le pourcentage d'un élément dans le matériau est le ratio de l'aire normalisée de cet élément sur la somme de tous les éléments observés :

$$\%X = \frac{\frac{Aire(X)}{F.S.}}{\sum_i \frac{Aire(i)}{F.S.(i)}}$$

pour un élément X et la somme de tous les i éléments. Cette technique offre une très bonne répétabilité pour un même échantillon, ce qui permet de comparer différents échantillons entre eux. Cependant, l'analyse quantitative dépend directement du compte d'électrons. Pour un échantillon parfaitement lisse et homogène, on peut espérer une précision de l'ordre de 5%. Pour

des conditions du genre rencontrées lors des mesures, l'incertitude sur la composition peut monter jusqu'à 20%.

3.4.1 Détails expérimentaux

Les mesures ont été faites sur l'Escalab 3 MKII de VG avec la radiation $K\alpha$ du Magnésium à 1253.6 eV et une pression de 5×10^{-9} Torr. La source n'étant pas monochromatique, les pics satellites doivent être pris en compte. Une correction de charge par rapport au carbone de 285.0 eV a été faite. Les mesures et la modélisation ont été faites avec la collaboration de Josianne Lefebvre et à l'aide du logiciel CasaXPS [51].

3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un étroit faisceau d'électrons est envoyé sur un point de l'échantillon. Le faisceau entraîne l'émission d'électrons secondaires de faible énergie provenant de l'échantillon. L'intensité du signal dépend de la nature et de la topologie de l'échantillon. Le signal étant récolté par un détecteur, il suffit de balayer le faisceau sur l'échantillon et d'en récolter le signal à chaque point pour recréer une image de la surface.

3.5.1 Détails expérimentaux

Le MEB utilisé est un Hitachi S4700-II. Toutes les images sont prises avec une tension d'accélération de 2 keV et un courant de 15 nA. Des distances de travail variant de 2 à 6 mm ont été utilisées. Les mesures de distance ont été acquises à l'aide du logiciel DigitalMicrograph.

3.6 Microscopie électronique en transmission (MET)

Le MET envoie un faisceau d'électrons à travers un mince échantillon pour produire des images pouvant atteindre la résolution atomique ainsi que des clichés de diffraction. Le faisceau d'électrons transmis au travers de l'échantillon est ensuite récolté par un détecteur. À l'aide de lentilles magnétiques, il est possible de manipuler le faisceau de façon à ce que le détecteur soit au plan focal ou au plan image. Au plan focal, le cliché de diffraction en transmission de l'échantillon est obtenu. Le plan image permet de visualiser la structure de l'échantillon.

Le contraste de l'image provient de différents phénomènes physiques dépendamment du mode d'opération du microscope. Le faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon et diffracté par celui-ci. En champ clair, la partie non diffractée du faisceau est observée. Pour l'imagerie en

champ sombre, le contraste est créé en plaçant un diaphragme dans le plan de diffraction pour transmettre seulement les rayons appartenant à la diffraction de certains plans cristallins. Seuls les grains de ces plans seront lumineux dans l'image obtenue. Le contraste de phase est utilisé pour faire des images de haute résolution. Les ondes planes des électrons sont diffractées par l'échantillon. Les électrons étant entrés en un même point de l'échantillon peuvent suivre différents parcours. Lorsque recombinaison à la sortie de l'échantillon, une différence de phase est observée. Le contraste de ce mode n'est par conséquent pas une représentation directe de la structure atomique, mais une indication de la variation de la phase. Cette méthode permet une résolution de l'ordre atomique.

3.6.1 Détails expérimentaux

L'intérêt de cette technique pour ce projet est d'imager la structure cristalline sur l'épaisseur de la couche. Des techniques de polissage ont tout d'abord été essayées pour amincir les échantillons, mais l'eau des solvants utilisés a dissous les couches. Les échantillons imagés ont été préparés par faisceau d'ions focalisés (FIB). Des ions de gallium sont accélérés sur la surface et pulvérisent la matière afin de créer des tranchées dans l'échantillon. On en isole ainsi une mince lamelle. Ces opérations ont été réalisées par le personnel du Centre de Caractérisation Microscopique de Matériaux ((CM)²). Les mesures MET ont été faites en collaboration avec Jean-Phillippe Massé sur le microscope JEM-2100F du (CM)² avec une tension de 200 kV.

3.7 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique balaye une fine pointe sur le bout d'un porte-à-faux afin d'imager la surface d'échantillons avec une résolution en hauteur de l'ordre du nanomètre. Un laser reflété sur le dessus du porte-à-faux détecte le soulèvement de la pointe causé par une bosse de la surface. En *tapping mode*, le porte-à-faux oscille verticalement de façon à ce qu'il ne soit en contact avec l'échantillon qu'une faible fraction du temps. Cela permet d'imager l'échantillon par rapport à la hauteur et au déphasage de l'oscillation du porte-à-faux.

3.7.1 Détails expérimentaux

Les mesures ont été faites par Patricia Moraille sur l'AFM du GCM, modèle Dimension 3100 de Digital Instruments. La résolution latérale est de 2 nm et celle verticale de 0.5 nm. La rugosité

moyenne quadratique R_q des échantillons est calculée par le logiciel *Nanoscope* selon la formule suivante où n est le nombre de points et h_i leur hauteur associée.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n h_i^2}$$

3.8 Mesures électriques à quatre pointes en température (4PP)

Les mesures à quatre pointes permettent de connaître la résistance de feuille de couches minces et éliminent l'incertitude provenant de la résistance des fils et des contacts. Quatre contacts électriques sont alignés avec un espacement égal. Un courant est circulé dans la couche mince par les deux pointes extérieures. Un voltmètre mesure la différence de potentiel entre les pointes intérieures. Le schéma suivant montre la configuration du circuit.

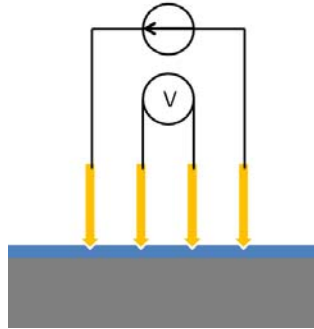


Figure 3-7: Schéma des mesures 4PP

Comme la résistance interne du voltmètre est théoriquement infinie, il n'y a pas de perte de courant à travers celui-ci. La résistance mesurée doit être corrigée par un facteur géométrique dépendant de l'espacement entre les pointes et de la taille de l'échantillon F_{4PP} [52]. On obtient la résistance de feuille R_s de la couche mince par la formule suivante. En multipliant par l'épaisseur de la couche, la résistivité ρ peut être calculée.

$$R_s = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln(2)} F_{4PP}$$

3.8.1 Détails expérimentaux et précision

Une source de courant programmable Keithley 200 et un voltmètre HP34401A ont été utilisés. Des pointes de tungstène fixes de la compagnie Jandel espacées de 1 mm ont servi de contact. La

force appliquée sur les pointes les fait pénétrer dans la couche. Les pointes sont descendues dans la couche jusqu'à ce que le contact électrique soit stable et qu'il n'y ait plus de variation de la tension mesurée en fonction de la force appliquée. Des mesures I-V sont préalablement faites pour s'assurer que le contact est ohmique. Les échantillons mesurés sont assez grands pour négliger les effets de bords et fixer le paramètre géométrique à 1. Pour s'en assurer, la mesure a été faite pour trois orientations différentes des pointes sur l'échantillon et moyennée. La mesure est cependant dépendante de la position par rapport au centre de la tranche ainsi que de la rugosité locale qui affecte la qualité du contact. L'incertitude est estimée à $0.5 \Omega\text{m}$ à partir de la répétabilité des mesures recueillies. Bien que cette incertitude soit considérable comparée aux valeurs des couches minces les plus conductrices mesurées, il est tout de même possible d'observer les tendances de la résistivité en fonction des paramètres de dépôt. L'annexe 2 présente les efforts qui ont été faits pour valider ces mesures.

3.9 Mesures électriques Van Der Pauw (VDP)

La méthode de Van Der Pauw permet de mesurer la résistance de feuille de couches minces en éliminant les considérations de géométrie de l'échantillon. Quatre contacts les plus petits possibles sont fixés sur le contour de l'échantillon comme le montre la figure 3-8. Le courant est circulé à travers deux contacts voisins et la tension mesurée à travers les deux autres. On inverse ensuite l'axe dans lequel le courant est injecté et on mesure la tension sur les deux autres contacts. Les deux résistances obtenues sont reliées par l'équation de Van Der Pauw.

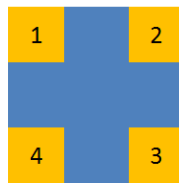


Figure 3-8: Exemple de contacts pour la méthode Van Der Pauw

$$R_{1234} = \frac{V_{34}}{I_{12}} ; \quad R_{2341} = \frac{V_{41}}{I_{23}}$$

$$e^{-\pi \frac{R_{1234}}{R_s}} + e^{-\pi \frac{R_{2341}}{R_s}} = 1$$

Cette équation peut être résolue numériquement pour extraire un facteur de correction présenté à la figure 3-9.

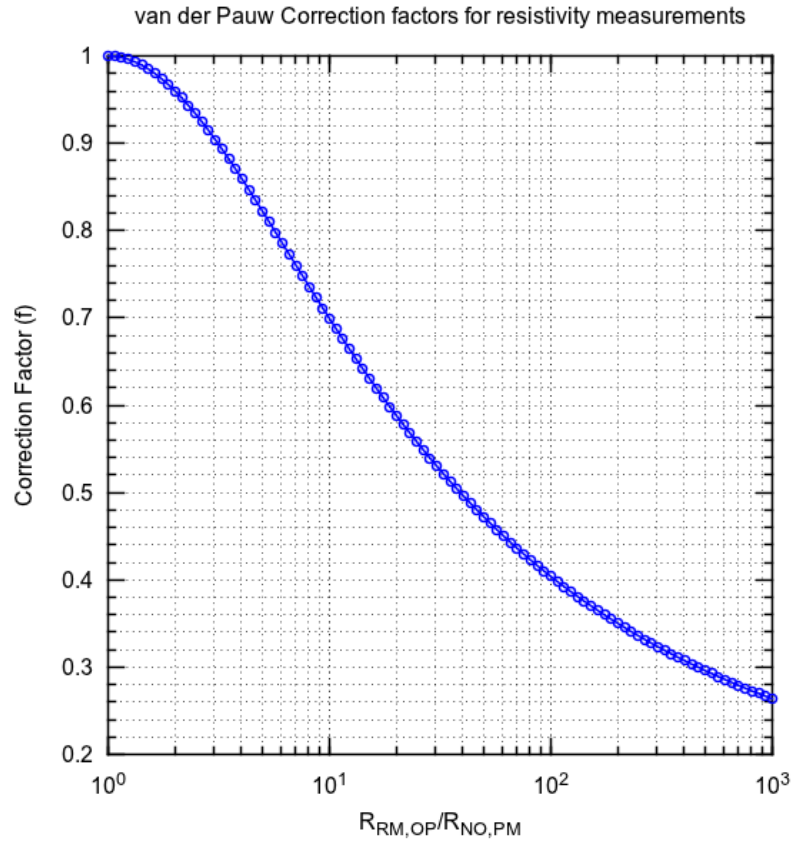


Figure 3-9: Facteur de correction F pour la méthode Van Der Pauw[53]

L'expression finale de la résistance de feuille est :

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{R_{1234} + R_{2341}}{2} F_{VDP} \left(\frac{R_{1234}}{R_{2341}} \right)$$

3.9.1 Détails expérimentaux

Cette méthode est ici utilisée pour confirmer les tendances observées en 4PP. Des contacts ont été faits sur les quatre coins d'échantillon avec des billes d'indium. Les échantillons ont été chauffés environ 2 minutes à 180°C afin de mouiller l'indium sur la surface. Pour la mesure, des pointes de tungstène ont été déposées sur les contacts d'indium. Les mêmes source et voltmètre qu'en 4PP ont été utilisés. En refaisant les contacts et reprenant les mesures à plusieurs reprises, on obtient une précision de 0.1 Ωm .

3.10 Réflectométrie Spectrale (n&k)

La réflectométrie spectrale étudie l'intensité réfléctée par un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Ayant une connaissance de la structure de l'échantillon, un spectre théorique est construit à partir de l'épaisseur des couches minces et des propriétés optiques n et k des matériaux le composant. Ce modèle est ensuite comparé et optimisé afin de correspondre au spectre expérimental mesuré. Le faisceau peut être balayé sur l'échantillon afin de cartographier ces propriétés dans l'espace et d'en connaître l'uniformité.

3.10.1 Détails expérimentaux

L'appareil *Olympian* de la compagnie n&k utilisé par Teledyne DALSA se sert de trois sources lumineuses afin de couvrir le spectre électromagnétique de 190 nm à 15 μm . Une lampe au deutérium et une lampe au tungstène sont combinées et détectées par un spectromètre UV-NIR. La lampe infrarouge est analysée par un autre spectromètre qui doit être refroidi à l'azote liquide.

3.10.2 Incertitudes

Les incertitudes sur l'épaisseur (Thk) et les propriétés optiques (n et k) dépendent de la validité de l'ajustement du modèle. La rugosité de surface et la non-homogénéité de la couche peuvent être des causes d'erreurs importantes. La comparaison des résultats n&k avec la microscopie MET présentée à la figure 3-10 laisse supposer une incertitude sur l'épaisseur de 80 nm pour ces échantillons d'environ 350 nm d'épais. La disparité entre le fit et l'épaisseur réelle est donc dépendante de la microstructure propre à chaque échantillon. La densité de la couche mince est mesurée en divisant leur poids par l'épaisseur n&k. La précision est limitée par l'incertitude de l'épaisseur utilisée. Le poids est obtenu en pesant la tranche avant et après le dépôt.

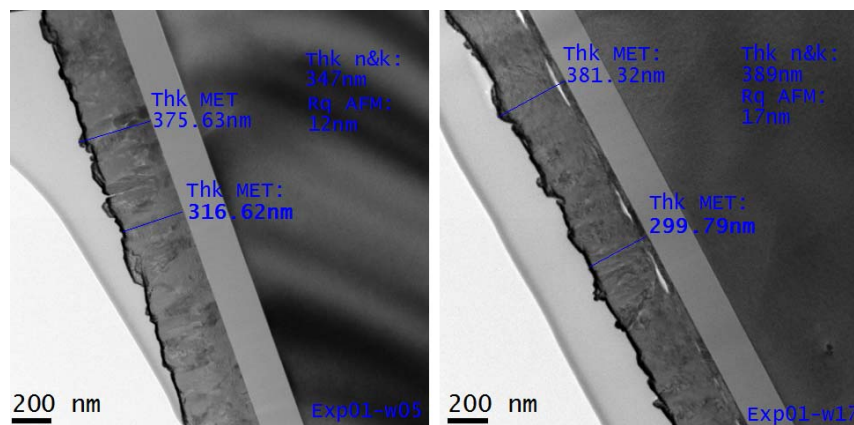


Figure 3-10: Images MET d'échantillons de l'expérience 1. Comparaison avec n&k

3.11 Contrainte par interférométrie optique (flexus)

Un interféromètre en lumière blanche profile la hauteur du substrat avant le dépôt dans deux directions différentes. Cela permet de connaître le rayon de courbure. La même mesure est refaite après le dépôt. De ces deux rayons de courbure on peut obtenir la contrainte de la couche mince :

$$\sigma = \frac{E_s d_s^2}{6(1 - \nu_s) d_f} (h_{max}^{ini} - h_{max}^{post}) \left(\frac{8}{L^2} \right)$$

où E_s et ν_s sont le module de Young et le coefficient de poisson du substrat, d_s est l'épaisseur du substrat, d_f est l'épaisseur de la couche, h_{max}^{ini} et h_{max}^{post} sont respectivement les courbures maximales avant et après le dépôt et L est le diamètre de la tranche.

3.11.1 Détails expérimentaux et incertitude

Les mesures ont été faites sur le Nanometrics du C2MI par Benoît Cardin St-Antoine. Une précision de 10% de la contrainte mesurée est fixée à partir de la répétabilité des mesures. Dans le chapitre 5, la contrainte de la couche est identifiée par l'appellation « Stress » et est en MPa.

3.12 Résumé

Les techniques de XRD, RBS et XPS nous renseignent sur la structure cristallographique ainsi que la stœchiométrie des couches minces. Le MEB, le MET et l'AFM sont des techniques de microscopie qui permettent de voir la forme des grains de l'échantillon. Les propriétés électriques sont mesurées par les techniques 4PP et VDP. Finalement, les mesures n&k et le flexus sont faites directement au C2MI et permettent de connaître l'épaisseur, la densité, la contrainte et l'uniformité du dépôt.

CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE

Afin de relier les paramètres de dépôt à la structure et aux propriétés du matériau et ainsi rencontrer le premier objectif du projet, deux ensembles expérimentaux ont été définis. L'expérience 1 vise un survol de l'hystérésis d'empoisonnement, de la polarisation du substrat et de la pulsation à la cible. L'expérience 2 étudie la variation de l'épaisseur et de la température pour un point d'opération d'intérêt de l'expérience 1. Le deuxième objectif d'optimisation des propriétés est étudié dans un troisième ensemble expérimental, où un empilement de couches oxydées et métalliques est déposé, caractérisé et recuit.

4.1 Expérience 1 : État d'oxydation, pulsation et polarisation

4.1.1 Objectifs

Le but de cette expérience est d'avoir une idée générale du type de matériau déposé à différents endroits de l'hystérésis d'empoisonnement et de l'effet de la pulsation et de la polarisation du substrat. L'hystérésis d'empoisonnement a été déterminée pour les quatre conditions de dépôt différentes présentées au tableau 4-1.

Tableau 4-1: Paramètres étudiés par chacune des séries déposées

	Pulsation à la cible f (kHz)	Polarisation du substrat B (V)
Série1	0	0
Série2	75	0
Série3	0	-500
Série4	75	-500

Pour chaque série, des couches ont été déposées aux six positions de l'hystérésis présentée par la figure 4-1 et décrites au tableau 4-2. Des mesures de XRD, MET, AFM, 4PP, SEM, RBS, n & k et flexus ont été réalisées afin de caractériser la structure et les propriétés des couches.

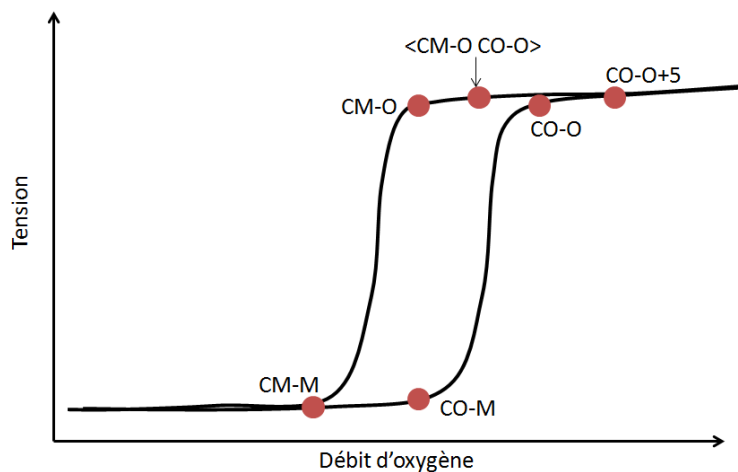


Figure 4-1: Courbe d'hystérésis du voltage entre les électrodes du dépôt en fonction du débit d'oxygène.

Tableau 4-2: Description des états d'oxydation étudiés

Position sur l'hystérésis	État d'oxydation
CM-M	Cassure métallique, mode métallique
CO-M	Cassure d'oxydation, mode métallique
CM-O	Cassure métallique, mode oxydé
<CM-O CO-O>	Moyenne entre CM-O et CO-O
CO-O	Cassure d'oxydation, mode oxydé
CO-O+5	Cassure d'oxydation + 5 sccm d'oxygène, mode oxydé

4.1.2 Échantillons

Le tableau 4-3 présente les paramètres de dépôt pour tous les échantillons de l'expérience 1. Le temps de dépôt est varié pour que les couches déposées en mode métallique et en mode oxydé soient de même épaisseur. On rappelle que D_{O_2} et D_{Ar} correspondent aux débits de gaz d'oxygène et d'argon tandis que \mathcal{P} est la puissance appliquée à la cible.

Tableau 4-3: Paramètres de dépôt machine de l'expérience 1

ID	Oxydation	D_{O_2} (sccm)	D_{Ar} (sccm)	\mathcal{P} (kW)	T_{sub} (°C)	Temps du dépôt (s)	Épaisseur visée (Å)	f (kHz)	B (V)
Exp01-w01	CO-M	47	90	8	300	15	2400	-	0
Exp01-w02	CO-O	56	90	8	300	225	2400	-	0
Exp01-w03	CO-O+5	51	90	8	300	225	2400	-	0
Exp01-w04	<CO-OCM-O>	35	90	8	300	225	2400	-	0
Exp01-w05	CM-O	25	90	8	300	225	2400	-	0
Exp01-w06	CM-M	21	90	8	300	15	2400	-	0
Exp01-w07	CO-M	42	90	8	300	15	2400	75	0
Exp01-w08	CO-O	51	90	8	300	225	2400	75	0
Exp01-w09	CO-O+5	46	90	8	300	225	2400	75	0
Exp01-w10	<CO-O CM-O>	33	90	8	300	225	2400	75	0
Exp01-w11	CM-O	24	90	8	300	225	2400	75	0
Exp01-w12	CM-M	20	90	8	300	15	2400	75	0
Exp01-w13	CO-M	46	90	8	300	15	2400	-	-500
Exp01-w14	CO-O	55	90	8	300	225	2400	-	-500
Exp01-w15	CO-O+5	50	90	8	300	225	2400	-	-500
Exp01-w16	<CO-O CM-O>	35	90	8	300	225	2400	-	-500
Exp01-w17	CM-O	25	90	8	300	225	2400	-	-500
Exp01-w18	CM-M	21	90	8	300	15	2400	-	-500
Exp01-w19	CO-M	41	90	8	300	15	2400	75	-500
Exp01-w20	CO-O	50	90	8	300	225	2400	75	-500
Exp01-w21	CO-O+5	45	90	8	300	225	2400	75	-500
Exp01-w22	<CO-O CM-O>	32	90	8	300	225	2400	75	-500
Exp01-w23	CM-O	23	90	8	300	225	2400	75	-500
Exp01-w24	CM-M	19	90	8	300	15	2400	75	-500

4.2 Expérience 2 : Puissance, épaisseur et température au substrat

4.2.1 Objectifs

Cette expérience a pour but d'étudier l'effet de la puissance, de l'épaisseur et de la température du substrat sur les propriétés de la couche. En utilisant le point d'opération CM-O avec une tension de polarisation de -500 V et une pulsation de 75 kHz déjà étudié dans l'expérience 1, deux séries d'échantillons, respectivement à 2 et 8 kW, ont été déposées. Pour chaque série, des couches avec des épaisseurs visées de 500, 2400 et 5000 Å ont été déposées à trois températures de substrat différentes. Le tableau 4-4 présente les paramètres de dépôt.

4.2.2 Échantillons

Tableau 4-4: Paramètres de dépôt machine de l'expérience 2

ID	Oxydation	D_{O_2} (sccm)	D_{Ar} (sccm)	P (kW)	T_{sub} (°C)	Temps du dépôt (s)	Épaisseur visée (Å)	f (kHz)	B (V)
Exp02-w01	CM-O	2	90	2	100	65	500	75	-500
Exp02-w02	CM-O	2	90	2	100	310	2400	75	-500
Exp02-w03	CM-O	2	90	2	100	645	5000	75	-500
Exp02-w04	CM-O	2	90	2	300	65	500	75	-500
Exp02-w05	CM-O	2	90	2	300	310	2400	75	-500
Exp02-w06	CM-O	2	90	2	300	645	5000	75	-500
Exp02-w07	CM-O	2	90	2	450	65	500	75	-500
Exp02-w08	CM-O	2	90	2	450	310	2400	75	-500
Exp02-w09	CM-O	2	90	2	450	645	5000	75	-500
Exp02-w10	CM-O	23	90	8	100	47	500	75	-500
Exp02-w11	CM-O	23	90	8	100	225	2400	75	-500
Exp02-w12	CM-O	23	90	8	100	470	5000	75	-500
Exp02-w13	CM-O	23	90	8	300	47	500	75	-500
Exp02-w14	CM-O	23	90	8	300	225	2400	75	-500
Exp02-w15	CM-O	23	90	8	300	470	5000	75	-500
Exp02-w16	CM-O	23	90	8	450	47	500	75	-500
Exp02-w17	CM-O	23	90	8	450	225	2400	75	-500
Exp02-w18	CM-O	23	90	8	450	470	5000	75	-500

4.3 Expérience 3 : Multicouches et recuits

4.3.1 Objectifs

Le but de cette expérience est de déterminer la structure cristallographique d'un empilement de V_2O_5 et de vanadium métallique. Des mesures de XRD, MET et 4PP ont été faites sur un échantillon. Celui-ci a ensuite été recuit durant 2h sous vide à 400°C pour simuler l'effet du recuit d'activation des pièges à gaz. Les mêmes mesures de caractérisation ont été refaites après le recuit.

4.3.2 Échantillons

Le nombre de couches et l'épaisseur de celles-ci ont été optimisés par Teledyne DALSA afin d'avoir une résistance et un TCR répondant aux exigences de conception des microbolomètres. La structure de l'échantillon est schématisée à la figure 4-2. Les paramètres de dépôt sont précisés dans le tableau 4-5.

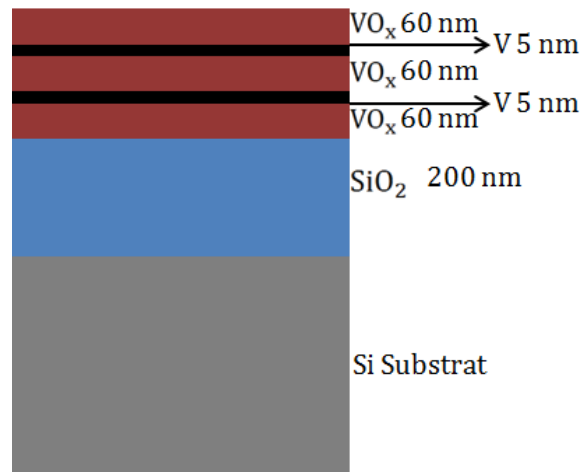


Figure 4-2: Schéma de la structure de l'échantillon multicouche analysé.

Tableau 4-5: Paramètres de dépôt machine de l'expérience 4

Couche	Oxydation	D_{O_2} (sccm)	D_{Ar} (sccm)	\mathcal{P} (kW)	T_{sub} (°C)	Temps du dépôt (s)	Épaisseur visée (Å)	f (kHz)	B (V)
VO_x	CO-M	30	90	8	300	45	600	75	-500
V	-	0	40	0.25	300	14	50	-	0

4.3.3 Recuit

L'échantillon a été recuit sous vide à 10^{-5} Pa afin de faire diffuser le vanadium. L'échantillon a été chauffé à partir de la température pièce durant 30 minutes, puis maintenu à 400°C durant 2 heures. Le refroidissement s'est fait en 30 minutes et le vide brisé une fois l'échantillon revenu à température pièce. Un échantillon de la tranche Exp01-w22 a également été recuit en même temps. Cet échantillon est composé du même oxyde, mais en une couche continue de 2400 Å. En comparant l'effet du recuit de ces deux échantillons, il sera possible de découpler l'effet de la diffusion du vanadium dans l'empilement et la réduction thermique de l'oxyde tel que rapporté dans la littérature.

CHAPITRE 5 RÉSULTATS

Cette section présente les résultats expérimentaux des trois expériences décrites dans le chapitre de méthodologie. Les données d'AFM, MEB, XRD, MET et XPS sont présentées et interprétées. Les valeurs obtenues par 4PP, n&k, flexus et RBS sont résumées dans des tableaux pour chaque série d'échantillons. Pour les expériences 1 et 2, des tableaux situés à la fin de la section permettent d'avoir une vue d'ensemble des données. Les effets des paramètres de dépôts variés dans les expériences 1 et 2 sont de prime abord complexes et interreliés. Bien que de nombreuses observations aient été faites, les efforts d'analyse ont été concentrés sur les couches et les caractéristiques qui sont d'intérêt pour les microbolomètres. Malgré le nombre de couches déposées, aucun des échantillons de ces deux expériences ne rencontre les cibles de propriétés électriques établies pour l'intégration au dispositif. Cependant, l'évolution du matériau et de ses propriétés en fonction des paramètres de dépôt permet de mieux comprendre la dynamique de la croissance. L'expérience 3 montre qu'il est possible de modifier les propriétés du VO_x par des empilements et des recuits. Cependant, le VO_x étant à la base un matériau complexe, son altération rend l'interprétation de ces résultats encore plus délicate.

5.1 Expérience 1 : État d'oxydation, pulsation et polarisation

L'expérience 1 a pour but de connaître la structure et les propriétés de l'oxyde de vanadium dépendamment de l'état d'oxydation de la cible, de la pulsation sur celle-ci ainsi que de la polarisation appliquée au substrat.

Les couches déposées en mode métallique loin de la cassure (CM-M) sont composées de vanadium métallique (échantillons Exp01-w06, -w12, -w18, -w24). Celles à la limite de la cassure (CO-M) sont de la phase V_7O_{13} (échantillons Exp01-w01, -w07, -w13, -w19). Ces couches sont lisses en surface et très conductrices électriquement. Les échantillons déposés en mode oxydé sont principalement du V_2O_5 , mélangé avec du V_3O_7 pour les plus faibles débits d'oxygène et forts bombardements ioniques. Ces couches ont des *nano-bâtonnets* à leur surface et sont trop résistives pour être intégrées dans un bolomètre.

5.1.1 Série 1 : Couches sans pulsation ni polarisation fixe

La tension du substrat étant laissée flottante, un potentiel d'auto-polarisation se crée tout de même entre le substrat et la chambre de dépôt qui est mise à la terre. Ce potentiel flottant, mesuré derrière le porte-échantillon à environ-100 V pour ces dépôts, accélère les ions vers le substrat. Cette auto-polarisation est causée par la différence de vitesse entre les électrons et les ions du plasma qui entraîne un chargement de toutes les surfaces isolantes.

5.1.1.1 Mode métallique

La figure 5-1 présente les images AFM obtenues pour les échantillons Exp01-w06 et Exp01-w01 déposés en régime métallique. La rugosité moyenne quadratique R_q a été calculée et est présentée sur ces images. On observe des grains isotropes et une faible rugosité dans les deux cas. La résistance de feuille mesurée par 4PP à température de la pièce est de 9.0 et 30.5 Ω/\square respectivement. Une augmentation de la rugosité et de la résistance de feuille est donc notée avec l'augmentation du débit d'oxygène en mode métallique.

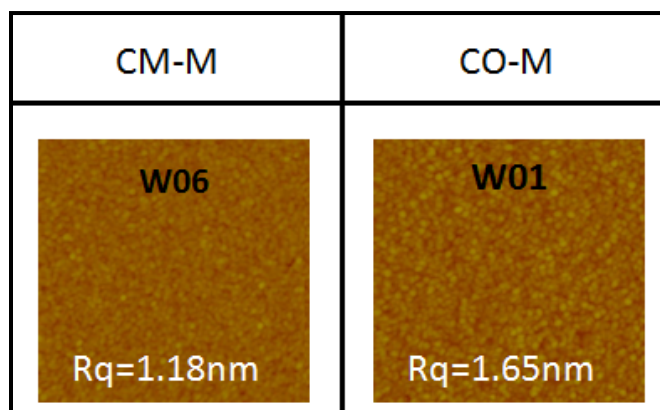


Figure 5-1: Images AFM en hauteur $0.75\ \mu\text{m} \times 0.75\ \mu\text{m}$ des couches métalliques de la série 1 expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm. R_q est la rugosité moyenne

Les mesures θ - 2θ de XRD présentées à la figure 5-2 identifient la présence de vanadium métallique pour la couche déposée à CM-M. Les pics très étroits à 33° et 61° sont dus au substrat de silicium. LeV_7O_3 est identifié pour l'échantillon déposé à CO-M. Rappelons que les intensités des pics de référence de diffraction sont pour un mélange de poudre. Une couche polycristalline ne respecte donc pas nécessairement le ratio des intensités puisque certaines orientations cristallines peuvent être favorisées durant la croissance et d'autres peuvent être complètement absentes. Par conséquent, il n'est pas surprenant que le pic à 43.5° du V_7O_3 soit absent de la

courbe expérimentale du Exp01-w01. De plus, les mesures θ - 2θ réalisées ne sont sensibles qu'aux plans cristallins parallèles à la surface. L'absence d'un pic dans ces scans n'est donc garante que de l'absence de cette orientation de grain parallèle à la surface. Ces remarques s'appliquent à toutes les mesures θ - 2θ présentées par la suite.

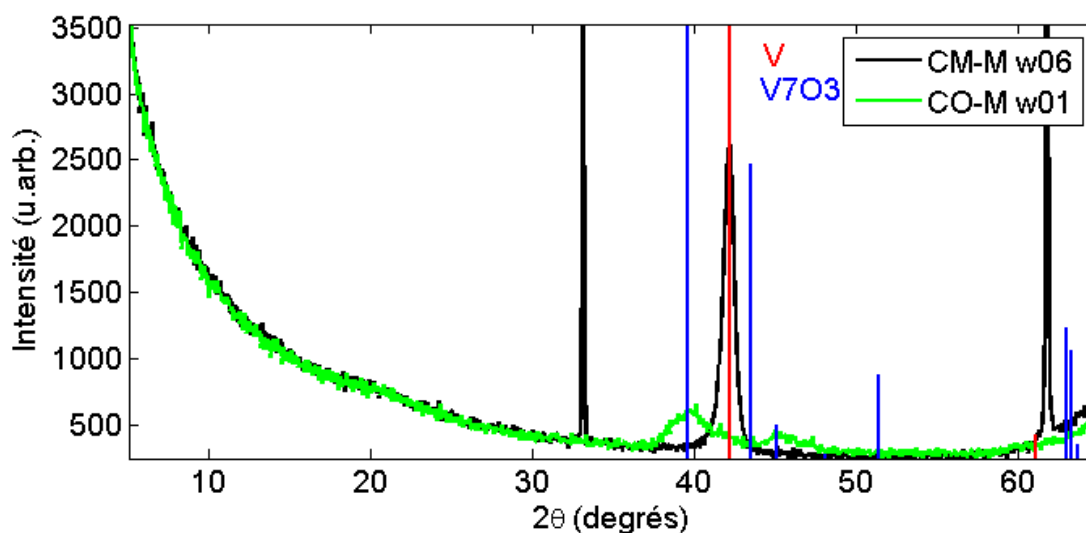


Figure 5-2: XRD et identification des pics correspondants au V et au V_7O_3 des couches métalliques de la série 1 de l'expérience 1.

Le RBS rapporte une concentration en oxygène de respectivement 5% et 43% pour Exp01-w06 et Exp01-w01. Les mesures RBS ne seront pas présentées de façon détaillée dans ces sections pour alléger la lecture et parce que les échantillons oxydés ont des compositions tellement voisines que la précision n'est pas suffisante pour les distinguer de manière concluante. Un exemple d'analyse des courbes RBS est présenté à l'annexe 1. Les valeurs de composition obtenues ici sont dans l'intervalle de solubilité de l'oxygène dans le V et le V_7O_3 respectivement.

5.1.1.2 Mode oxydé

Les couches déposées en mode oxydé comportent plus de structures sur leur surface d'après les images AFM de hauteur et de phase ci-dessous (figures 5-3 et 5-4). Les images MEB présentées à la figure 5-5 montrent bien la forme rectangulaire des grains en *nano-bâtonnets*. Pour la couche la plus oxydée (Exp01-w03), les *nano-bâtonnets* semblent faire place à une matrice plus uniforme. Les longueurs et largeurs moyennes des *nano-bâtonnets* ont été extraites des images SEM à l'aide du logiciel *Image Pro*. Les données du tableau 5-1 montrent que la longueur des

nano-bâtonnets est environ constante à 165 nm et que la largeur diminue avec une augmentation du débit d'oxygène, laissant la place à la matrice uniforme. Cette transition engendre une diminution de moitié de la rugosité quadratique moyenne.

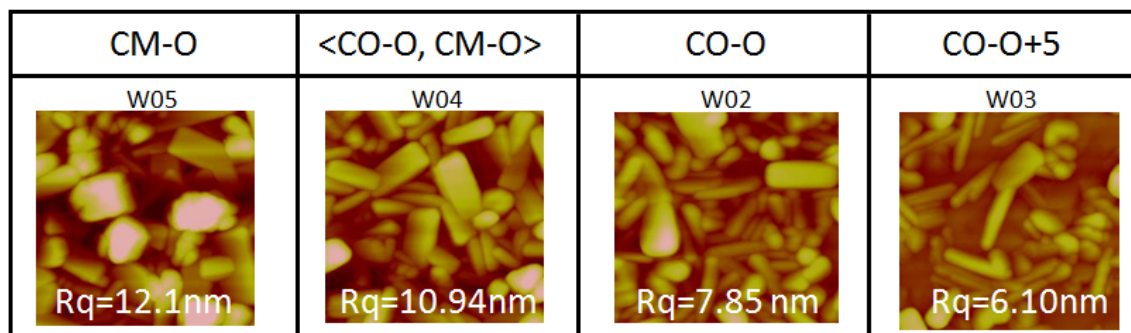


Figure 5-3: Images AFM en hauteur $0.75 \mu\text{m} \times 0.75 \mu\text{m}$ des couches oxydées de la série 1 expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm.

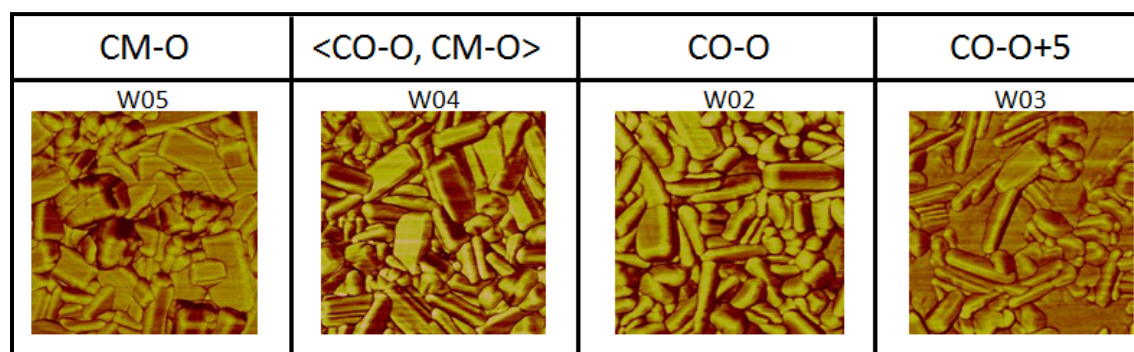


Figure 5-4: Images AFM en phase $0.75 \mu\text{m} \times 0.75 \mu\text{m}$ des couches oxydées de la série 1 expérience 1. Échelle de couleur 0-25°.

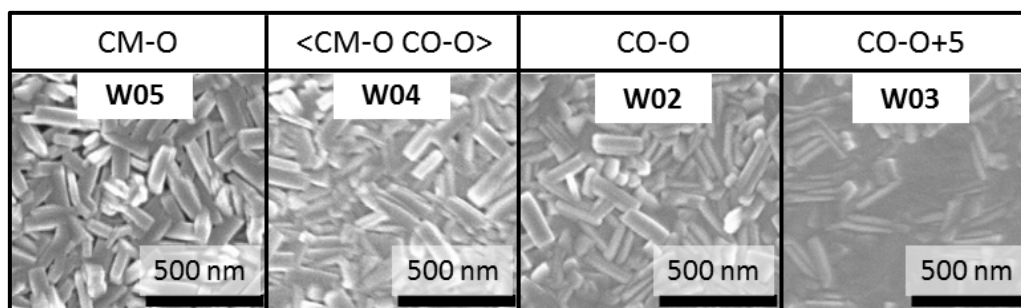
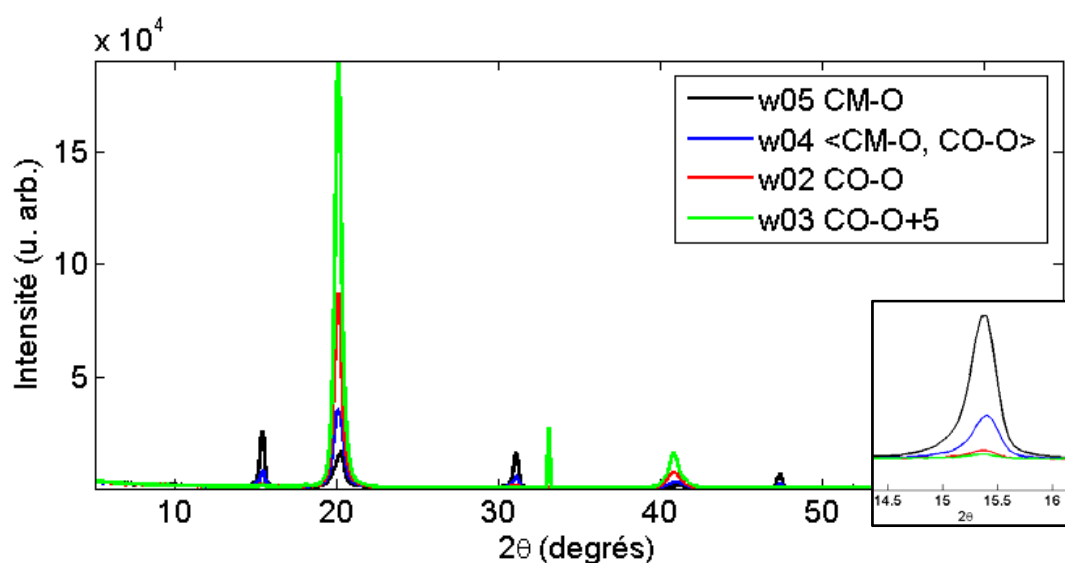


Figure 5-5: Images MEB à grossissement égal des couches oxydées de la série 1 expérience 1

Tableau 5-1: Taille des nano-bâtonnets des couches oxydées de la série 1 expérience 1

ID	Longueur (nm)	Intervalle 1 σ longueur (nm)	Largeur (nm)	Intervalle 1 σ largeur (nm)
w05	163	32	65	16
w04	165	33	57	19
w02	170	32	47	16
w03	164	32	42	14

Hormis pour le pic du substrat fortement dépendant de l'alignement, les mesures XRD comportent les mêmes pics pour tous les échantillons de cette série comme le montre la figure 5-6. En figure 5-7, sept pics sont associés à la phase V_2O_5 . Les intensités sur ces graphiques n'ont pas été normalisées. Deux types de pics principaux se distinguent. Ceux dont l'intensité augmente avec le débit d'oxygène, à 20.25° et 41.14° , correspondent aux plans (001) et (002). Ceux dont l'intensité diminue avec l'oxydation, à 15.40° , 31.05° et 47.40° sont les plans (200), (400) et (600). Les pics d'un plan qui est le multiple d'un autre, tel le (001) et (002), proviennent du même grain et seule l'intensité du pic correspondant au plus faible multiple est considérée pour l'analyse. Afin de comparer les échantillons, le ratio des intensités des orientations principales du V_2O_5 , $I(001)/I(200)$, a été défini. La taille des grains dans la direction parallèle à l'axe de croissance $d_{||}$ a été obtenue avec la largeur à mi-hauteur des courbes θ - 2θ et la formule de Scherrer. Les amplitudes, largeurs à mi-hauteur ainsi que l'aire sous la courbe ont été mesurées à l'aide de fits gaussiens sur le logiciel *Igor Pro*.

Figure 5-6: XRD des couches oxydées série 1 expérience 1. Agrandissement à 15.35° (droite)

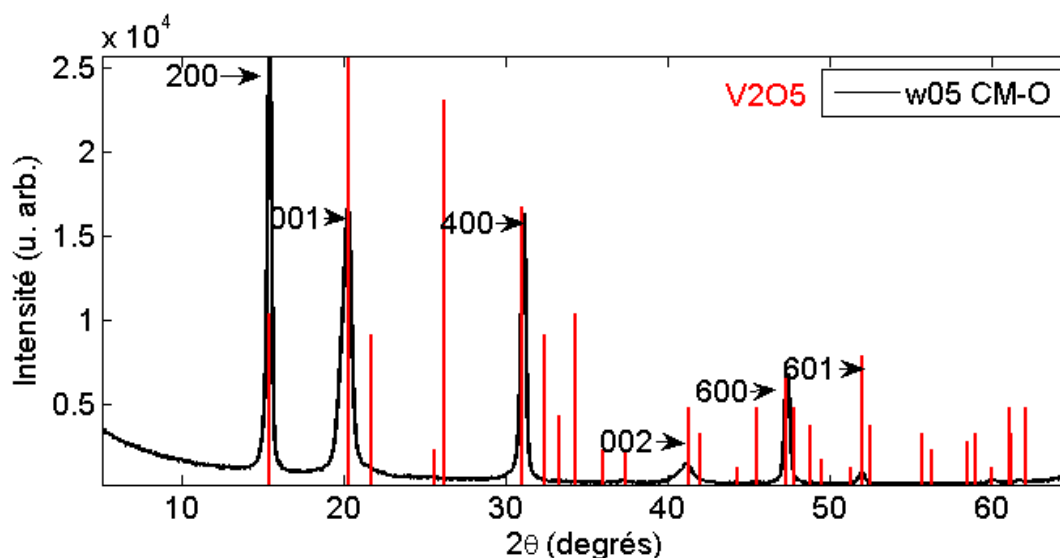


Figure 5-7: XRD de l'échantillon Exp01-w05 et identification du V_2O_5

La figure 5-8 présente des courbes ω du pic (001) du V_2O_5 à 20.25° pour chacun des échantillons de la série. Un dédoublement du pic est observé pour les échantillons moins oxydés (Exp01-w05 et -w04), suggérant deux orientations distinctes des grains (001). Deux gaussiennes ont été utilisées pour modéliser les courbes ayant deux pics et en extraire la largeur à mi-hauteur. Les largeurs de grains dans la direction perpendiculaire à l'axe de croissance d_\perp sont présentées dans le tableau 5-2 pour tous les échantillons. À la figure 5-9, la courbe ω du pic (200) du V_2O_5 à 15.35° de l'échantillon Exp01-w05 est beaucoup plus large. L'orientation des grains (200) est par conséquent distribuée de manière plus variée.

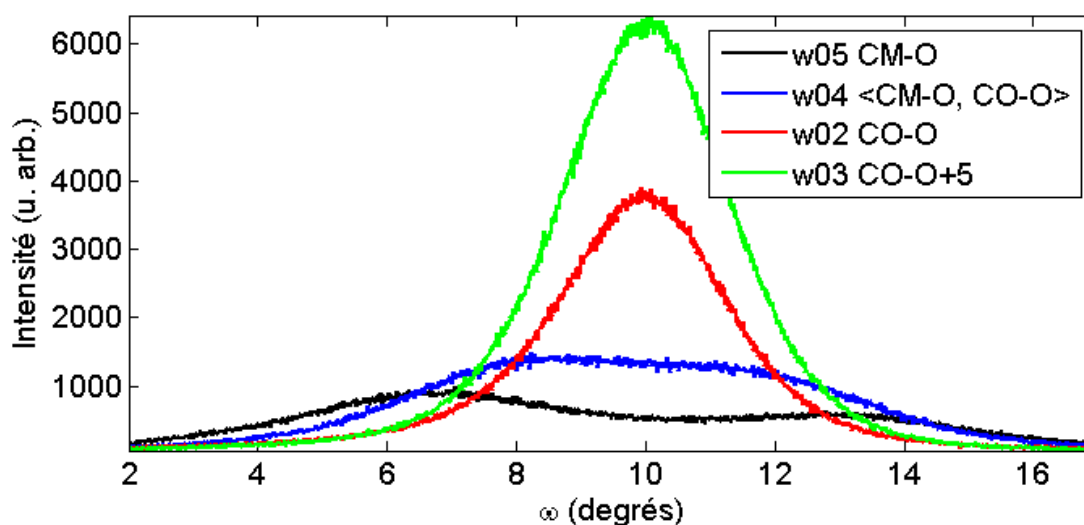


Figure 5-8: Courbes ω du pic (001) du V_2O_5 à 20.25° des couches oxydées série 1 expérience 1

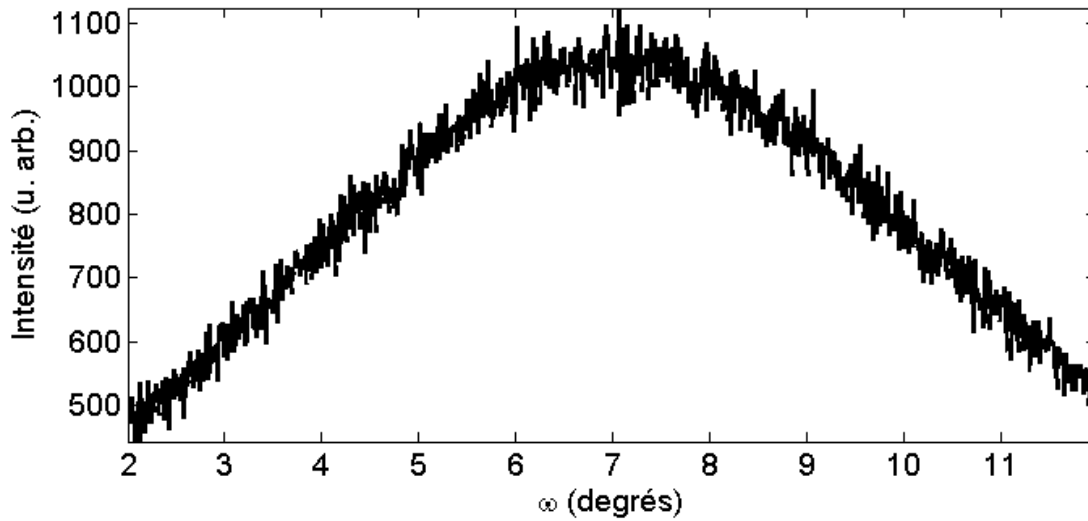


Figure 5-9 : Courbe ω du pic (200) du V_2O_5 à 15.35° de l'échantillon Exp01-w05

Le tableau 5-2 résume les données recueillies en diffraction. Comme l'intensité diffractée en XRD dépend de la quantité de matériau traversé par le faisceau, les amplitudes XRD ont été normalisées par rapport aux épaisseurs acquises par les mesures n&k. Les intensités sont normalisées par rapport à la couche la plus épaisse de l'expérience 1 de façon à pouvoir comparer ces valeurs entre les séries. Le facteur 10^{-3} est ajouté pour faciliter la comparaison au tableau 5-2.

$$I_X^{Norm} = I_X \times \frac{Thk_{MAX}}{Thk_X} \times 10^{-3}$$

Les tailles de grains obtenues dans les deux directions semblent plus faibles que celles vues par microscopie à la figure 5-2. On se serait également attendu à une variation monotone de la taille des grains en fonction de l'état d'oxydation. Il est probable qu'un autre facteur tel les dislocations, la contrainte ou les joints de grains entraîne un élargissement des pics. De plus, les grains sont clairement anisotropes et leur forme change en fonction de l'état d'oxydation. Il n'est peut-être pas approprié de prendre le même facteur de forme de la formule de Scherrer pour tous les échantillons [54].

Tableau 5-2: Analyse des pics de diffraction du V_2O_5 des échantillons oxydés sans pulsation ni polarisation fixe

ID	Pic (200) Ampl. Norm. (u.arb.)	Pic (200) Aire sous la courbe (u.arb.)	Pic (200) $d_{ }$ (nm)	Pic (001) Ampl. Norm. (u.arb.)	Pic (001) Aire sous la courbe (u.arb.)	Pic (001) $d_{ }$ (nm)	Pic (001) d_{\perp} (nm)
Exp01-w05	26.7	8.2	27.6	17.2	11	13.9	5.2
Exp01-w04	10.8	3.4	26.7	52.0	40	11.1	5.9
Exp01-w02	3.20	0.80	32.4	182	94	16.3	8.0
Exp01-w03	1.80	0.70	21.7	413	213	16.3	8.0

5.1.1.2.1 MET de Exp01-w05

Un échantillon de la tranche la moins oxydée (Exp01-w05) a été préparé par FIB pour les mesures MET. La figure 5-10 montre la couche sur son épaisseur pour plusieurs grossissements et modes d'imagerie. De l'image en champ clair en A, on peut voir en partant de la gauche de l'image : l'encre utilisée durant la préparation FIB pour protéger la couche en gris pâle, la couche de VO_x de 316 nm en plus foncé, l'oxyde de silicium thermique très uniforme et finalement le substrat de silicium. L'interface entre la couche de VO_x et l'encre est très foncée. Cela pourrait être causé par une réaction entre les deux. L'encre a une base aqueuse et le V_2O_5 est connu pour être soluble dans l'eau. Il est aussi possible que la couche réagisse avec l'atmosphère et que la surface se soit désoxydée. Cette image met aussi en évidence la rugosité importante de la couche de VO_x . Des bosses sur la surface de près de 30 nm de hauteur sont visibles. La rugosité moyenne mesurée par AFM étant de 12 nm pour cet échantillon, cette observation suggère une grande variation de la hauteur des structures autour de cette valeur.

L'image B présente un grossissement de la même région et il est possible d'y distinguer des grains de forme colonnaire qui sont plus étroits près du substrat. Des régions plus claires entourant les grains suggèrent la présence de vides entre ceux-ci. L'image C montre la même région en champ sombre en utilisant le pic (011) du silicium. Comme il ne peut y avoir de relation entre l'orientation du silicium et celle du VO_x puisqu'un oxyde les sépare, le contraste obtenu n'est pas relié au plan du substrat aligné. Le contraste provient des grains du VO_x qui ont diffracté le faisceau d'électrons au même endroit de l'espace du plan réciproque que le pic

d'alignement. Les distances interatomiques visibles sur l'image en haute résolution de la même région en D permettent d'identifier directement la présence des orientations (001) et (200) du V_2O_5 déjà observées en XRD.

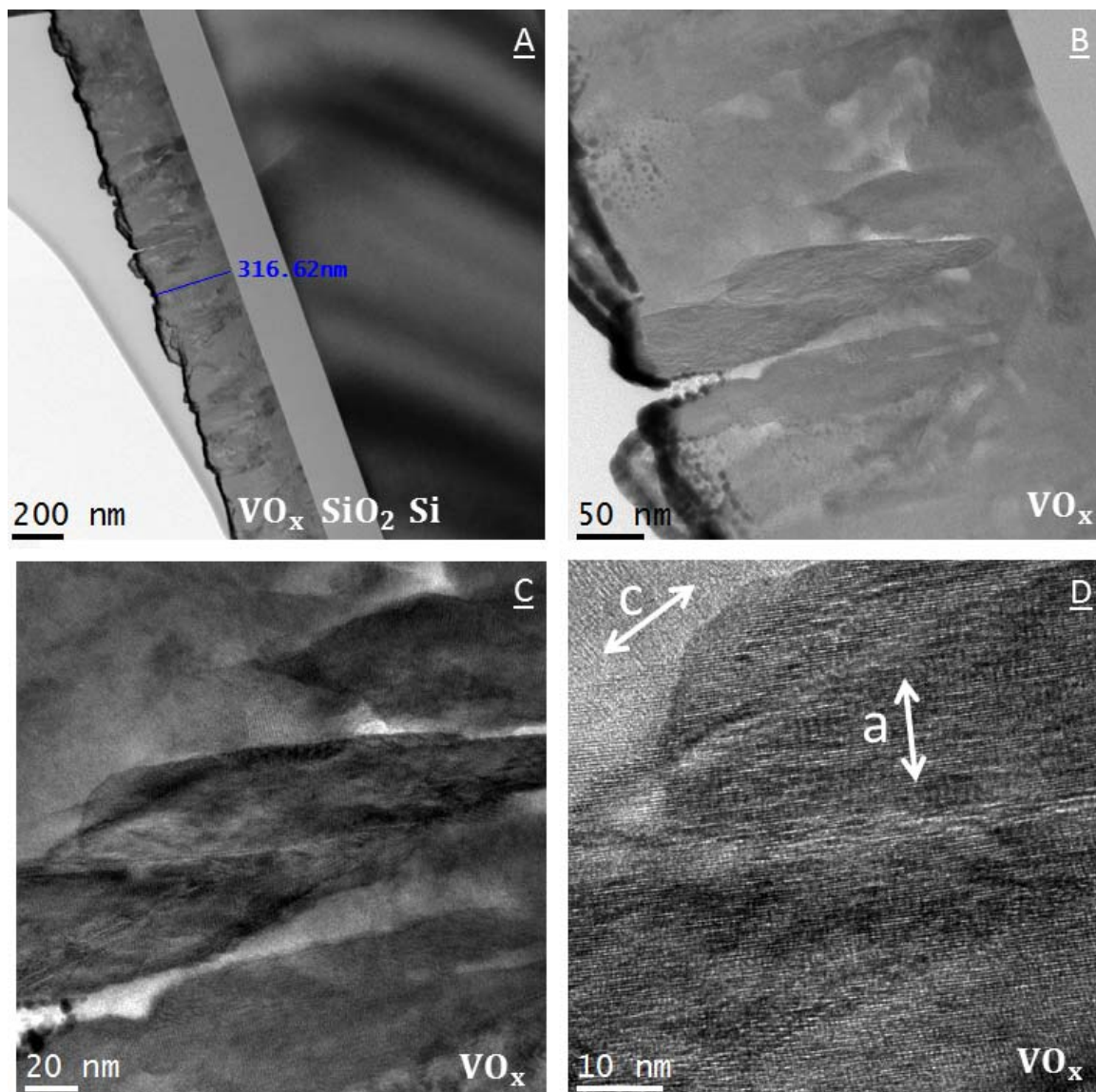


Figure 5-10: Images MET de l'échantillon Exp01-w05. En champ clair (A et B). C : En champ sombre aligné sur le pic (011) du substrat de silicium., D :HR-TEM selon le même alignement

La figure 5-11 présente la couche en une autre région pour bien mettre en évidence la variation des orientations cristallines. L'image en champ clair A montre l'élargissement d'un grain avec l'épaisseur et un vide sur son côté. Sur l'image B en fond sombre du même grain, il est possible d'identifier les distances interplanaires correspondant aux plans (200) et (001) du V_2O_5 . Sur le

cliché de diffraction de cette région en figure 5-12, trois types de grains du V_2O_5 sont identifiés. On peut voir que pour les plans (200) et (400), les taches de diffraction sont réparties autour du cercle correspondant à la distance interplanaire. Il existe donc plusieurs orientations pour ce grain dans l'image diffractée. Quant aux taches de diffraction (001), elles sont plus concentrées autour d'une direction qui semble être perpendiculaire au substrat. La largeur du point de diffraction permet de deviner le double pic de la courbe ω , mais une image avec un plus long temps d'intégration permettrait de le confirmer. Les autres tâches de diffraction correspondent à de petits espacements interplanaires. Comme les oxydes de vanadium ont une structure complexe, un grand nombre de plans pourraient être responsables de ces diffractions et il est difficile de les identifier avec certitude.

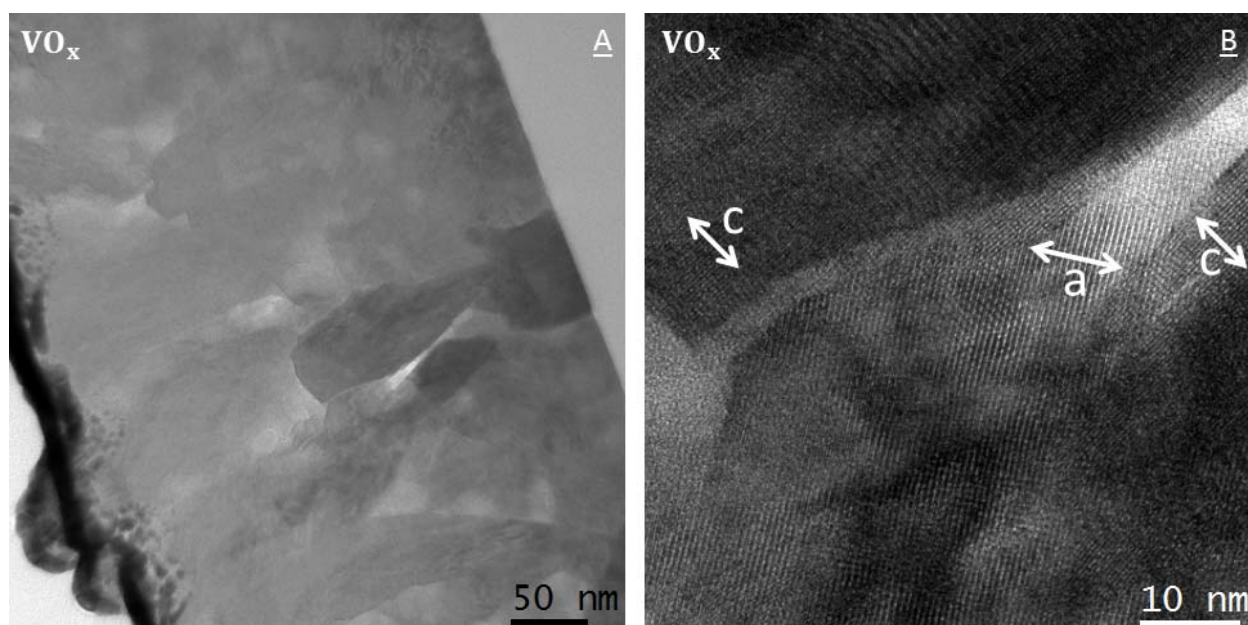


Figure 5-11: Autre région du Exp01-w05. En champ clair (A). En champ sombre (B) aligné sur le pic (011) du silicium

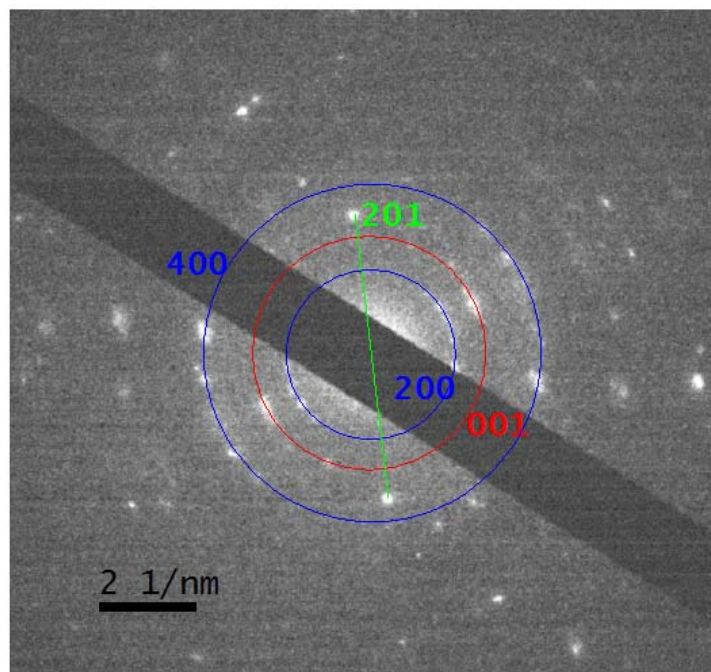


Figure 5-12: Cliché de diffraction de la zone imagée à l'image B de la figure 5-11 et identification des plans cristallins du V_2O_5

5.1.1.2.2 MET de Exp01-w03

Les images en champ clair A et C de la figure 5-13 nous montrent que cette couche beaucoup plus oxydée comporte moins de vides entre les grains. On peut aussi remarquer que la surface de la couche de VO_x n'est pas foncée comme pour l'échantillon Exp01-w05. Le phénomène responsable de ce contraste discuté précédemment dépend peut-être de l'orientation cristalline. Sur l'image en haute résolution d'un de ces grains (image B), le seul espacement interplanaire observé appartient à l'orientation (001). La région imagée comporte peu de défauts de l'organisation atomique. Les images C et D montrent des grossissements intermédiaires d'une autre région de l'échantillon. La forme colonnaire des grains est bien visible. Les images E et F présentent les clichés de diffraction des deux régions définies en D. Les deux clichés ressemblent à un monocristal de V_2O_5 avec l'orientation (001) perpendiculaire au substrat. Ces résultats concordent avec les courbes θ -2 θ et ω de XRD comportant seulement le pic (001) avec une faible variation de l'orientation par rapport au substrat. Un très léger dédoublement des points est visible à l'image E, ce qui n'est pas surprenant vu la nature polycristalline de l'échantillon.

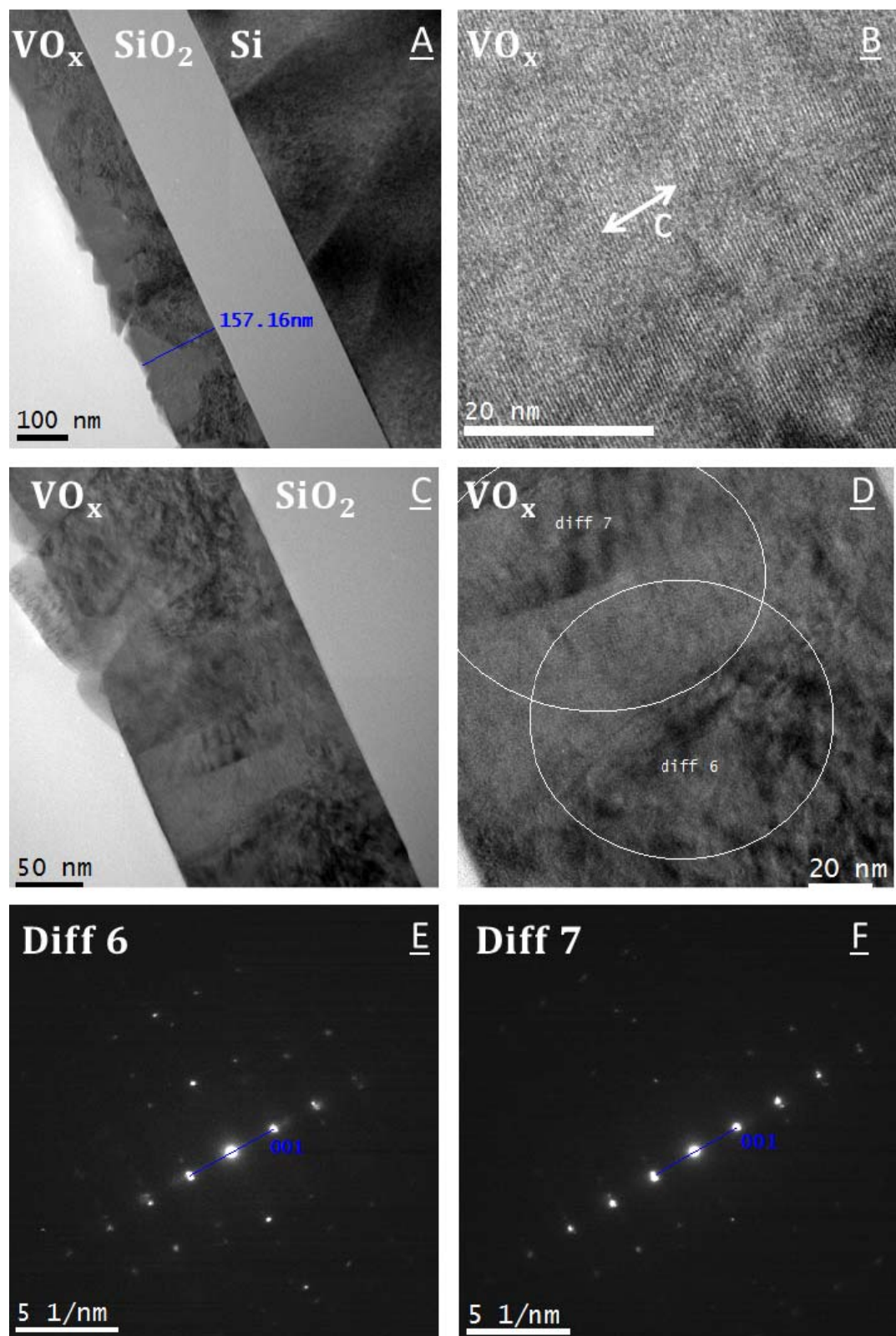


Figure 5-13: Images MET de l'échantillon Exp01-w03. En champ clair (A et C). HR-TEM (B et D). Cliché de diffraction de la région Diff 6 (E). Cliché de diffraction de la région Diff 7 (F)

5.1.1.3 XPS

La surface des échantillons Exp01-w05 et Exp01-w03 a été mesurée au XPS. La figure 5-14 montre un survol des deux échantillons. Les pics dus au vanadium et à l'oxygène, ainsi que celui du carbone adsorbé à la surface sont observés. Cette mesure permet aussi d'identifier deux contaminants, le fluor et l'azote, qui ne sont pas généralement présents dans le système de mesures XPS. La source précise de ces contaminants est inconnue, mais ils proviennent probablement des salles blanches du C2MI. La différence d'intensité entre les deux courbes est reliée au nombre d'électrons se rendant à l'analyseur, ce qui dépend de la position de l'échantillon. Le tableau 5-3 présente le pourcentage atomique des espèces identifiées dans le survol. Des mesures haute résolution doivent cependant être faites pour prendre en compte les pics satellites et *shake-up* et obtenir avec précision le pourcentage d'oxygène des couches.

La modélisation des pics haute résolution du Exp01-w05 est montrée à la figure 5-15. À partir de l'aire sous la courbe des pics associés au V_{2p3} (V^{5+}) et au O_{1s} (O^{2-}), le pourcentage d'oxygène calculé est de 62,7%. Par la même méthode, un pourcentage de 62,5% est obtenu pour l'échantillon Exp01-w03. Comme ce sont les valences des atomes en surface qui sont mesurées, certains des atomes sont cependant liés au carbone et à des groupement OH. Le tableau 5-4 montre les pourcentages atomiques des pics d'intérêt. La valence V^{4+} du vanadium est absente des courbes expérimentales

La figure 5-16 compare les spectres haute résolution des deux échantillons sur l'intervalle d'énergie où les pics d'intérêt du VO_x se trouvent. Les courbes ont la même forme, mais un décalage de 0.3 eV vers la droite des pics à 530.3 et 517.6 eV est observé pour l'échantillon Exp01-w03. Ces pics correspondent aux valences O^{2-} et V^{5+} du VO_x . Par conséquent, on peut conclure que les mêmes valences sont présentes dans les deux échantillons, mais qu'il existe tout de même une différence dans leur structure électronique.

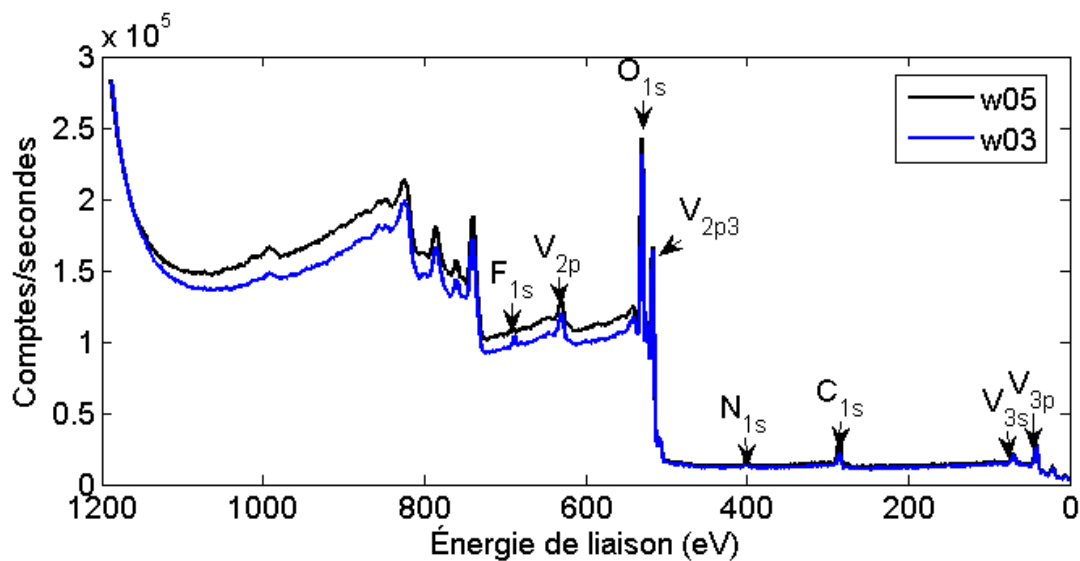


Figure 5-14: Survol XPS des échantillons Exp01-w05 et Exp01-w03

Tableau 5-3 : Énergie et pourcentages atomiques des espèces identifiées dans le survol des échantillons Exp01-w05 et Exp01-w03

Élément et orbitale	Énergie de liaison(eV)	% atomique Exp-01-w03	% atomique Exp-01-w05	F. S. Wagner
Si2p	102.3	---	0.6	0.27
C1s	285.4	22.2	13.8	0.25
N1s	401.2	2.4	2.1	0.420
V2p3	516.9	19.1	21.4	1.30
O1s	530.1	55.1	59.4	0.66
F1s	689.7	1.1	2.7	1.00

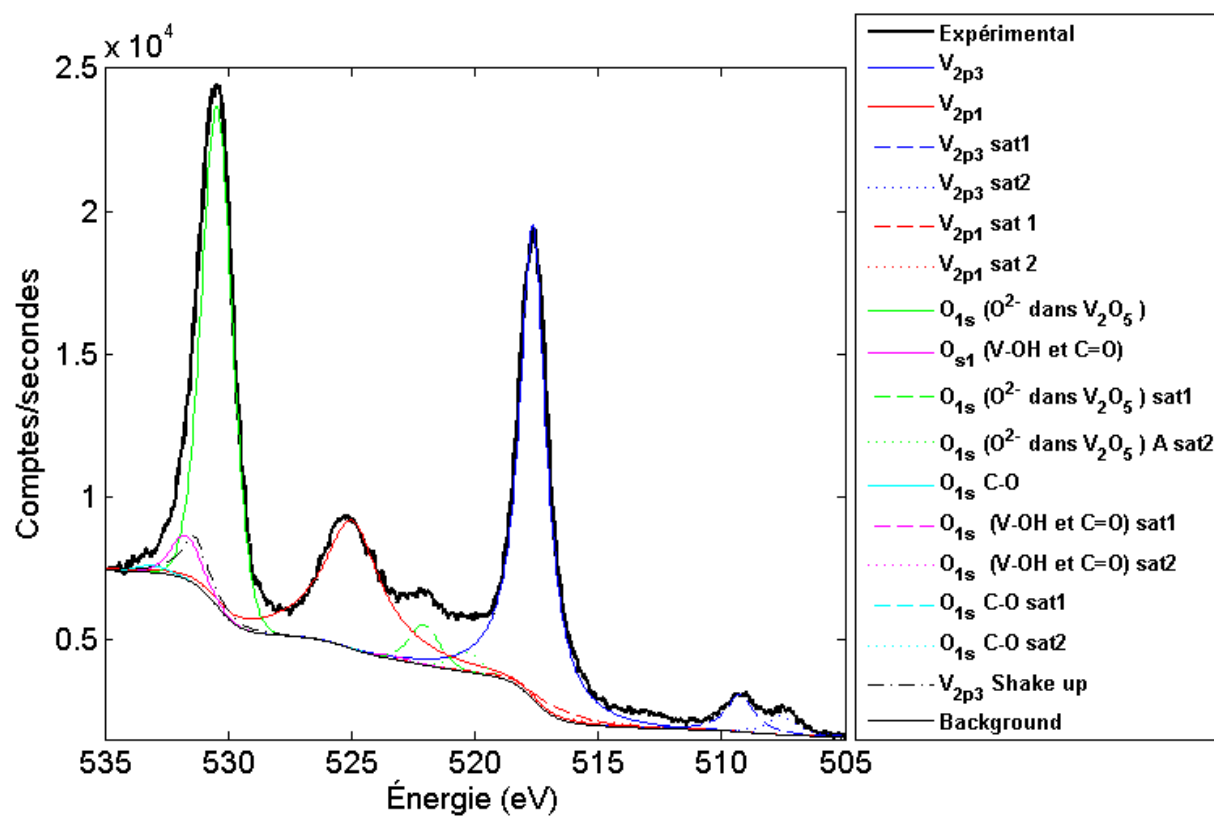


Figure 5-15: XPS-HR de l'échantillon Exp01-w05

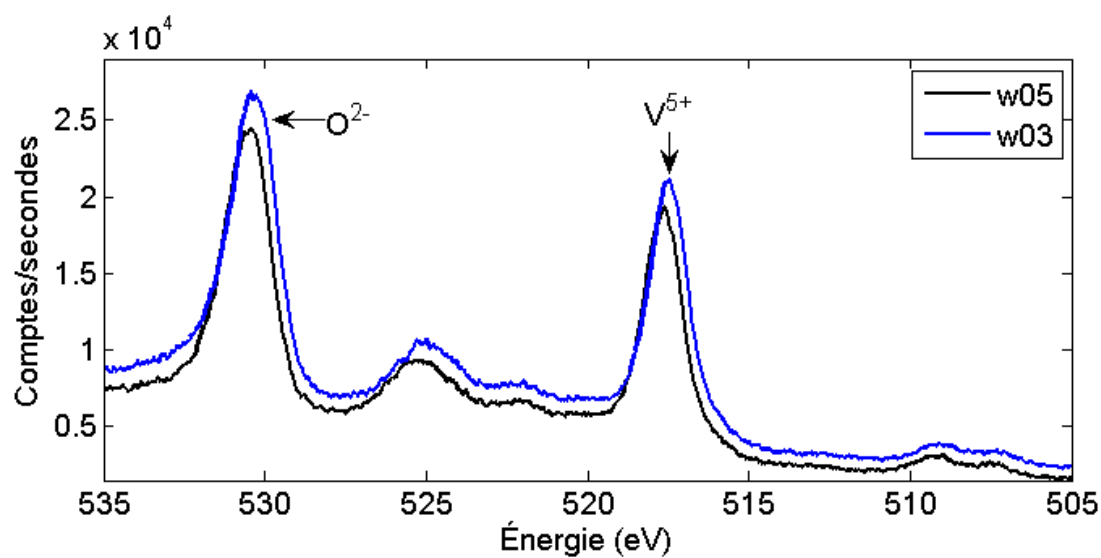


Figure 5-16: XPS-HR des échantillons Exp01-w05 et Exp01-w03

Tableau 5-4: Pourcentage atomique associé aux espèces principales des mesures haute résolution des échantillons Exp01-w05 et Exp01-w03

Élément et orbitale	Énergie de liaison (eV)	Liaison	% atomique Exp-01-w03	% atomique Exp-01-w05
C1s	285.0	C-C	7.3	4.9
	286.5	C-O, C-N	7.4	4.8
	288.8	O-C=O	1.4	0.8
V2p3/2	517.6	V ⁵⁺ (V ₂ O ₅)	26.2	28.5
	531.2	Satellite et «shake up » du V ₂ O ₅	2.6	2.9
O1s	530.3	O ²⁻ dans V ₂ O ₅	48.1	52.6
	531.8	Surface V-OH et C=O	4.9	4.6
	533.2	C-O	2.0	0.7

5.1.1.4 Résumé de la série 1

Le tableau 5-5 combine les résultats mesurés à Polytechnique et au C2MI. Obtenus par les mesures n&k, l'épaisseur, la densité et l'indice de réfraction augmentent en fonction de l'état d'oxydation. Le stress est également augmenté de manière considérable. La résistivité, dépendante de la microstructure des couches, subit une diminution, tout en restant dans le même ordre de grandeur. La rugosité, qui est liée à la présence de *nano-bâtonnets*, diminue de moitié. Le débit d'oxygène cause aussi une augmentation de la composition RBS. Finalement, des mesures XRD, l'augmentation du ratio I(001)/I(200) signale un changement de l'orientation cristalline préférentielle. Les tailles de grains dans la direction de croissance varient cependant de façon non-monotone. Les phénomènes responsables des variations de ces propriétés seront discutés au chapitre 6.

Tableau 5-5: Résultats des échantillons oxydés sans pulsation ni polarisation fixe, série 1 expérience 1.

	n&k			Flex.	4PP	AFM	RBS	XRD				
ID	Thk (nm)	Dens. (g/cm ³)	<i>n</i>	Stress (MPa)	ρ (Ωm)	R _q (nm)	%O	Ampli. (001) (u.arb.)	<i>d</i> (001) (nm)	Ampli. (200) (u.arb.)	<i>d</i> (200) (nm)	$\frac{I_{(001)}}{I_{(200)}}$
Exp01-w05	347	3.14	2.28	-39	1.25	12.1	68	15700	15.2	24400	29.7	0.65
Exp01-w04	250	3.18	2.41	-114	1.08	10.9	70	34500	11.5	7500	26.7	4.59
Exp01-w02	188	3.30	2.51	-162	0.68	7.9	71	85700	14.9	1460	27.6	58.7
Exp01-w03	164	3.35	2.64	-267	0.59	6.1	71	190000	21.2	760	23.6	247

5.1.2 Série 2 : Couches déposées avec pulsation à la cible sans polarisation fixe

Cette série de couches a été déposée selon les mêmes paramètres de dépôt que la série 1, mais avec une pulsation à la cible de 75 kHz en plus. La pulsation permet de décharger le substrat et aucune auto-polarisation n'est mesurée. Les résultats sont en général très semblables à ceux de la série 1.

5.1.2.1 Mode métallique

Pour les couches en mode métallique, la résistance de feuille est de 9.3 et 20.0 Ω/\square respectivement pour Exp01-w12 et Exp01-w07. Les images AFM de la figure 5-17 sont très semblables à celles de la série 1 et montrent une faible rugosité pour les deux échantillons. Les courbes XRD présentées à la figure 5-18 sont également presque identiques à celles de la série 1.

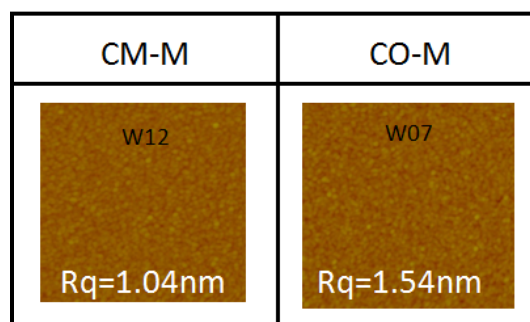


Figure 5-17: Images AFM en hauteur 0.75 μm X 0.75 μm des couches métalliques de la série 2 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm.

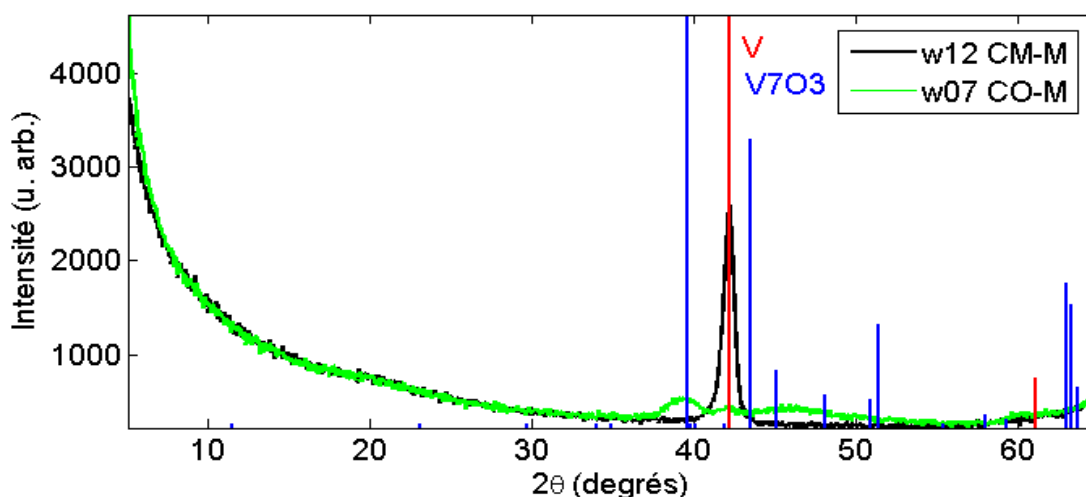


Figure 5-18: XRD des couches métalliques de la série 2 de l'expérience 1. Pics du V et du V_7O_3

5.1.2.2 Mode oxydé

Tout comme pour les couches oxydées de la série 1, les images AFM montrent des *nano-bâtonnets* se fondant en une matrice homogène pour les échantillons les plus oxydés. Les mêmes pics associés aux plans (001) et (200) du V_2O_5 sont identifiés sur les courbes XRD (figure 5-21). La tendance de l'intensité en fonction de l'état d'oxydation est également conservée par rapport à la série 1.

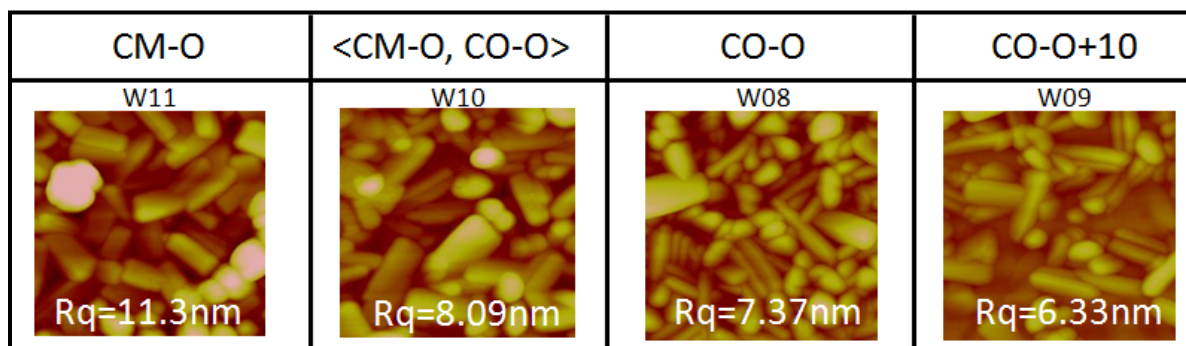


Figure 5-19: Images AFM en hauteur $0.75\ \mu\text{m} \times 0.75\ \mu\text{m}$ des couches oxydées de la série 2 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm

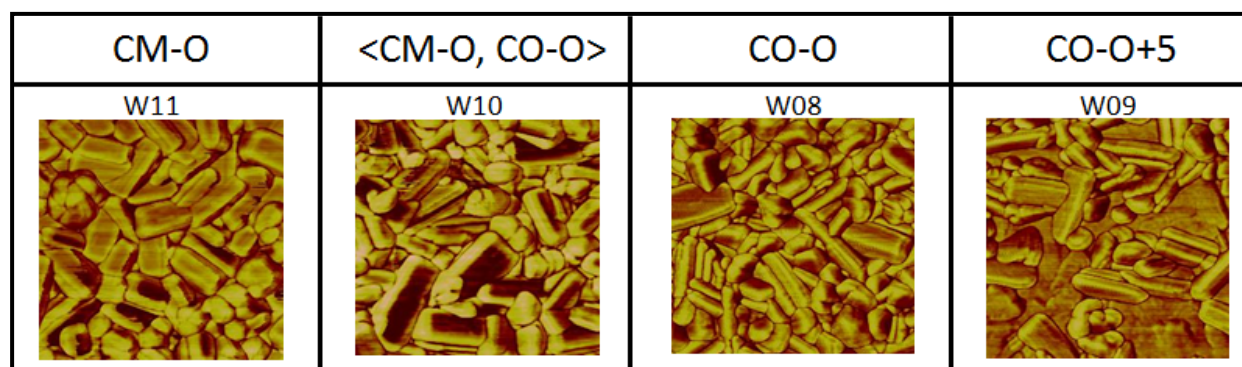


Figure 5-20: Images AFM en phase $0.75\ \mu\text{m} \times 0.75\ \mu\text{m}$ des couches oxydées de la série 2 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-25°.

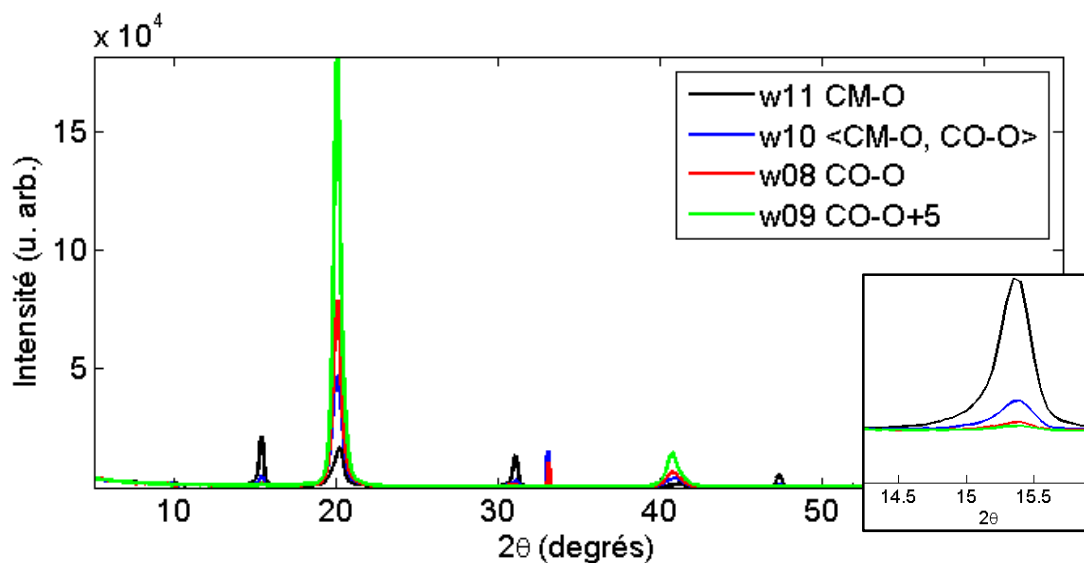


Figure 5-21: XRD des couches oxydées de la série 2 expérience 1. Agrandissement du pic à 15.35° (droite)

5.1.2.3 Résumé de la série 2

Dans l'ensemble, les autres variations des propriétés mesurées pour cette série sont très similaires à celles de la série 1. La seule différence notable est une augmentation du ratio $I(001)/I(200)$ pour tous les échantillons. Les valeurs obtenues pour la composition par RBS sont remises en question et discutées à la section 6.1.2 du chapitre d'analyse.

Tableau 5-6: Résultats des échantillons oxydés avec pulsation à la cible de 75kHz, série 2 expérience 1.

ID	n&k			flexus	4PP	AFM	RBS	XRD				
	Thk (nm)	Dens. (g/cm ³)	n	Stress (MPa)	$\rho(\Omega m)$	R_q (nm)	%O	Ampli (001) (u.arb.)	Taille (001) (nm)	Ampli (200) (u.arb.)	Taille grains (200) (nm)	$\frac{I_{(001)}}{I_{(200)}}$
Exp01-w11	318	3.18	2.32	-43	1.21	11.3	72	16200	16.1	20500	25.9	0.790
Exp01-w10	232	3.23	2.42	-126	0.99	8.09	72	46900	13.2	4000	27.6	11.8
Exp01-w08	180	3.29	2.57	-146	0.79	7.37	71	78200	16.8	1160	26.7	67.6
Exp01-w09	141	3.30	2.63	-263	0.68	6.33	73	180000	15.5	640	32.0	281

5.1.3 Série 3 : Couches déposées avec polarisation du substrat sans pulsation

Une série de couches avec les mêmes paramètres que ceux de la série 1 ont été déposés avec une polarisation du substrat fixe de -500V.

5.1.3.1 Mode métallique

Des valeurs de résistance de feuille de 7.5 et 26.2 Ω/\square sont obtenues pour Exp01-w18 et Exp01-w13. Les rugosités sont légèrement plus faibles que celles des échantillons métalliques des séries précédentes. Cela suggère une repulvérisation causée par la polarisation du substrat pour les couches métalliques. Les pics de diffraction des couches métalliques en figure 5-23 sont cette fois décalés par rapport au V et au V_7O_3 de -1.03 et -0.76° respectivement. Cette différence est probablement due à une contrainte de la couche, effet connu de la polarisation du substrat.


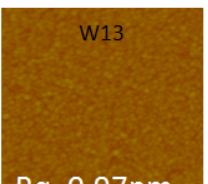
CM-M	CO-M
 <p>W18</p> <p>Rq=0.54nm</p>	 <p>W13</p> <p>Rq=0.97nm</p>

Figure 5-22: Images AFM en hauteur 0.75 μm X 0.75 μm des couches métalliques de la série 3 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm

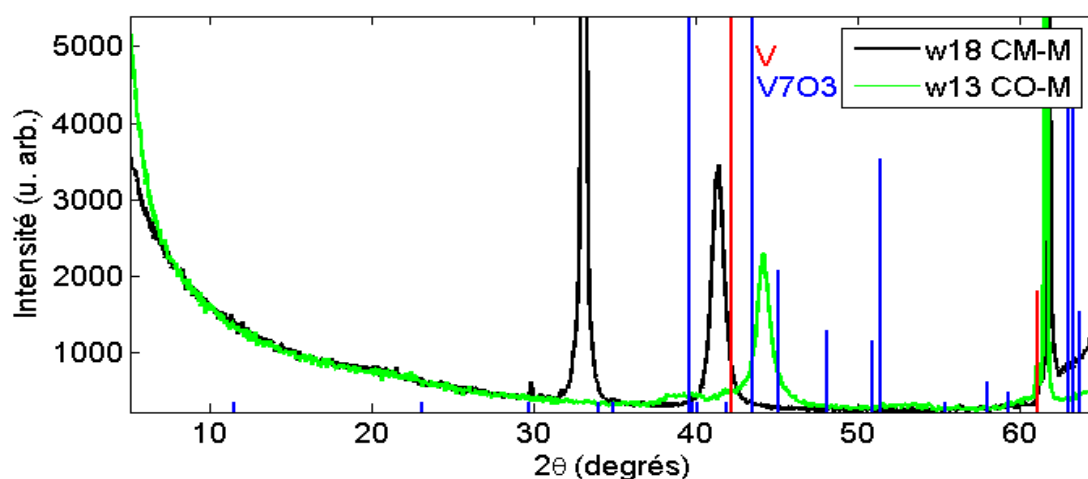


Figure 5-23: XRD des couches métalliques de la série 3 de l'expérience 1. Pics correspondants au V et au V_7O_3

5.1.3.2 Mode oxydé

Les images AFM des couches oxydées de la figure 5-24 montrent cette fois la prépondérance des *nano-bâtonnets* pour les quatre échantillons. Même si l'augmentation du débit d'oxygène résulte en une diminution de la rugosité, on n'observe pas la création d'une matrice uniforme. L'échantillon Exp01-w14 montre aussi une agglomération des bâtonnets. Les pics (001) et (200) du V_2O_5 dominant encore les courbes XRD en figure 5-26. L'évolution de l'intensité des orientations cristallines obtenue par XRD n'est toutefois pas monotone avec l'oxydation des couches, suggérant un changement du mécanisme de croissance.

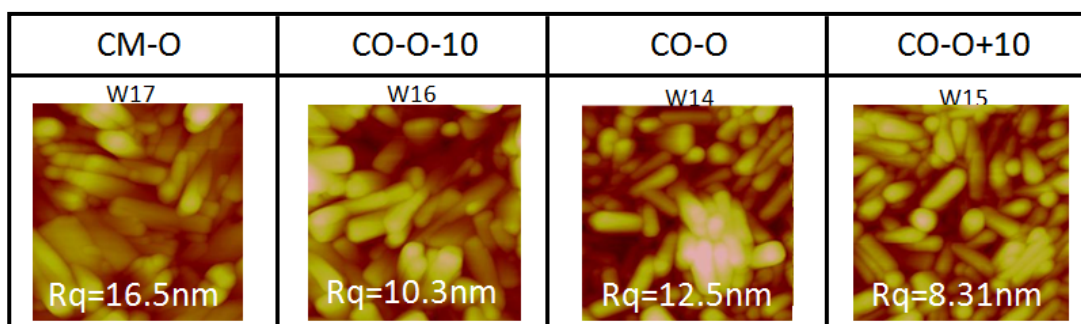


Figure 5-24: Images AFM en hauteur $0.75\ \mu\text{m} \times 0.75\ \mu\text{m}$ des couches oxydées de la série 3 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm.

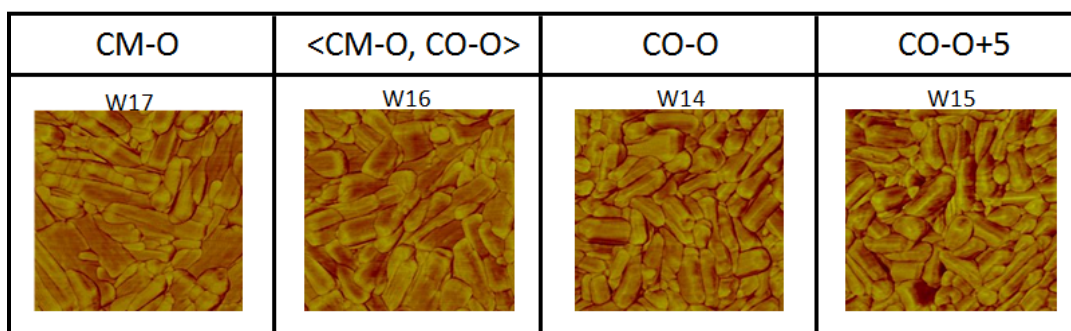


Figure 5-25: Images AFM en phase $0.75\ \mu\text{m} \times 0.75\ \mu\text{m}$ des couches oxydées de la série 3 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-25°.

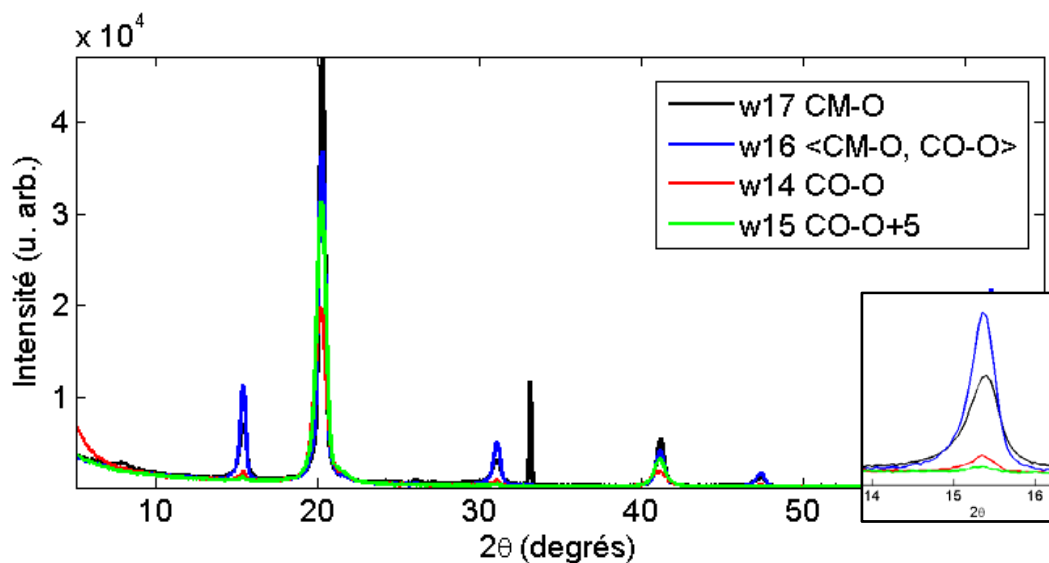


Figure 5-26: XRD des couches oxydées de la série 2 expérience 1. Agrandissement du pic à 15.35° (droite)

La figure 5-27 présente les courbes XRD des échantillons Exp01-w16 et Exp01-w17 sur une échelle logarithmique d'intensité et montre que certains pics de diffraction de l'échantillon Exp01-w17 n'appartiennent pas au V_2O_5 . Ces pics ne peuvent être associés aux pics du substrat ou du porte-échantillon présentés à la section 3.2.2 non plus. La croissance d'une autre phase de l'oxyde de vanadium est par conséquent proposée. Le V_3O_7 , mis en évidence à la figure 5-28, et à ne pas confondre avec le V_7O_3 préalablement observé pour les couches métalliques, est la seule phase qui permet d'expliquer ces observations. Cette phase possède un grand nombre d'orientations différentes pouvant diffracter, ce qui rend son identification difficile dans une couche polycristalline. Cependant les pics isolés à 8° , 12° et 18° sont les meilleurs indices de sa présence. De plus, d'après le diagramme d'équilibre du système V-O, le V_3O_7 est la phase directement après le V_2O_5 en diminuant la proportion d'oxygène. Cela concorde avec le fait que seul l'échantillon le moins oxydé de la série (Exp01-w17) comporte du V_3O_7 . La présence de cette deuxième phase dans la couche vient expliquer la variation non-monotone des intensités du V_2O_5 en fonction du débit d'oxygène. La croissance du V_3O_7 doit probablement se faire au dépend de certaines orientations cristallines du V_2O_5 .

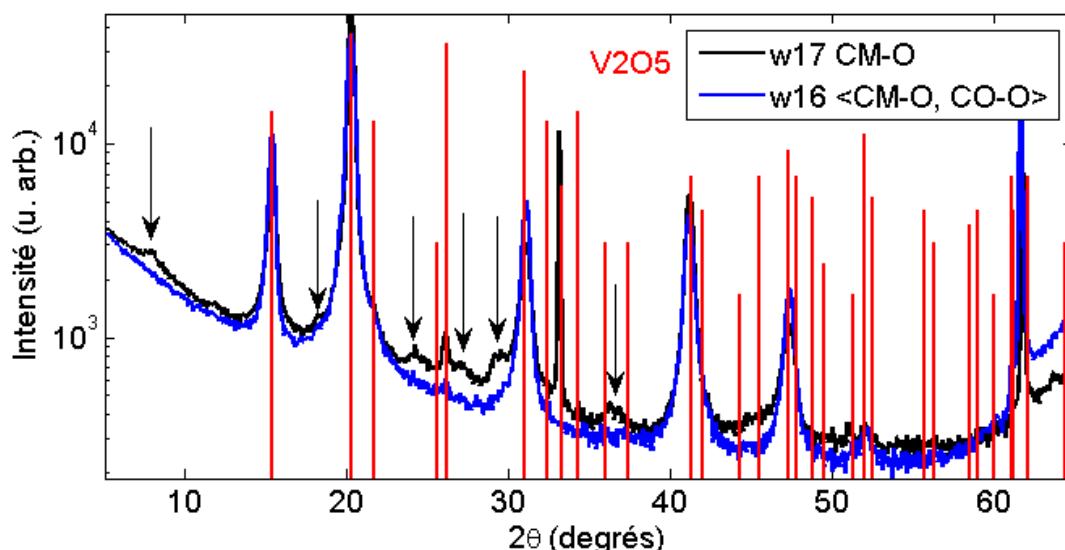


Figure 5-27: XRD des échantillons Exp01-w16 et Exp01-w17. Pics du V_2O_5

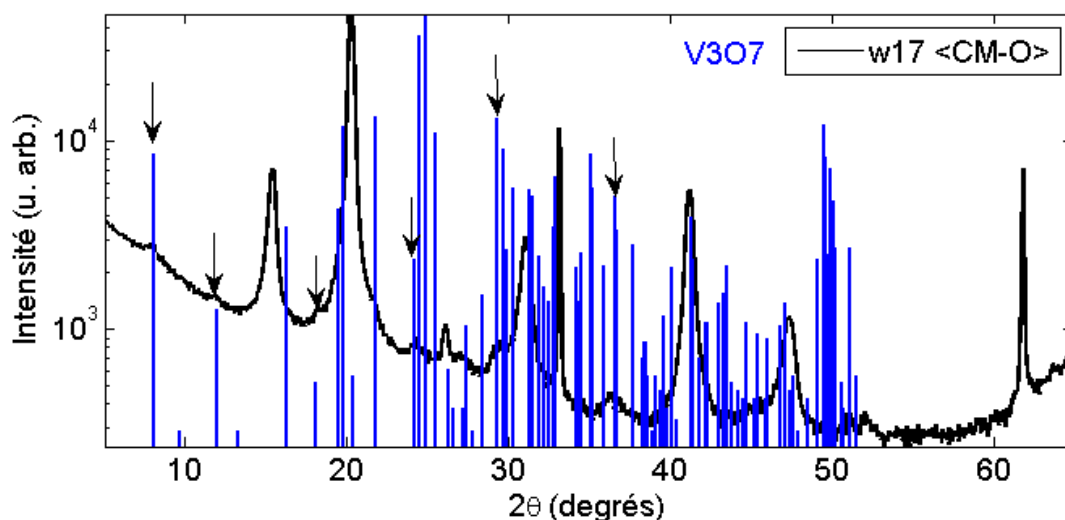


Figure 5-28: XRD de l'échantillon Exp01-w17 à CM-O. Pics du V_3O_7

5.1.3.2.1 MET de Exp01-w17

L'échantillon Exp01-w17 comportant un mélange de V_2O_5 et de V_3O_7 a été observé au MET. Les images en champ clair A et B de la figure 5-29 montrent une délamination partielle de la couche après environ 37 nm. La couche d'oxyde de vanadium est séparée en une épaisse section principale et une mince sous-couche d'amorce. L'image haute résolution C montre les plans atomiques observés dans la couche principale. L'axe cristallin a du V_2O_5 , correspondant aux plans (200), est mis en évidence et a été observé de façon dominante pour la couche principale.

Comme le souligne l'image D, les premiers 37 nm de l'oxyde forment une sous-couche d'amorce dont la structure est différente. Le plan (001) du V_2O_5 est perpendiculaire à la direction de croissance. Les plans cristallins sont très clairs et s'étendent sur la longueur de cette image sans joints de grains apparents, de façon quasi monocristalline.

Il est pertinent de se questionner sur la cause de la délamination, qui pourrait possiblement être causée par la préparation FIB. Cependant, l'annexe 4 présente des échantillons provenant d'expériences préliminaires qui ont été imagés en coupe au MEB. Ces échantillons déposés dans des conditions similaires ont simplement été clivés et montrent également une délamination de la couche. Il est possible que la délamination ait été déclenchée par le choc mécanique du clivage dans ce cas. Cependant, puisque la délamination est observable par deux techniques de préparation différentes, et qu'elle se situe à l'interface d'une transition microstructurale, on assume qu'il s'agit d'une caractéristique réelle de la couche d'oxyde de vanadium. Quelle soit créée spontanément lors du dépôt ou stimulée lors de la coupe des échantillons, elle témoigne de la présence d'une transition des propriétés du matériau.

Le cliché de diffraction de la figure 5-30, pris sur la totalité de l'épaisseur de la couche de VO_x , montre plusieurs points placés sur des arcs de cercles, ce qui signifie une variation de l'orientation des grains d'un même plan comme pour l'échantillon Exp01-w05. Seuls les plans de la phase V_2O_5 ont été identifiés. Compte tenu qu'en XRD, les pics du V_3O_7 étaient à peine visibles sur une échelle logarithmique, il est possible que la diffraction de ces grains ne soit pas assez intense pour être vue sur ce cliché. Le couple de points associé aux plans (001) du V_2O_5 est perpendiculaire au substrat et très intense. La sous-couche d'amorce quasi monocristalline $V_2O_5(001)$ est probablement la source de cette diffraction. Finalement, la similarité entre ce cliché de diffraction et celui de Exp01-w05 ainsi que le retour de la démarcation foncée entre la couche de VO_x et l'encre de la préparation par FIB renforce l'hypothèse que la solubilité du matériau est dépendante de son orientation.

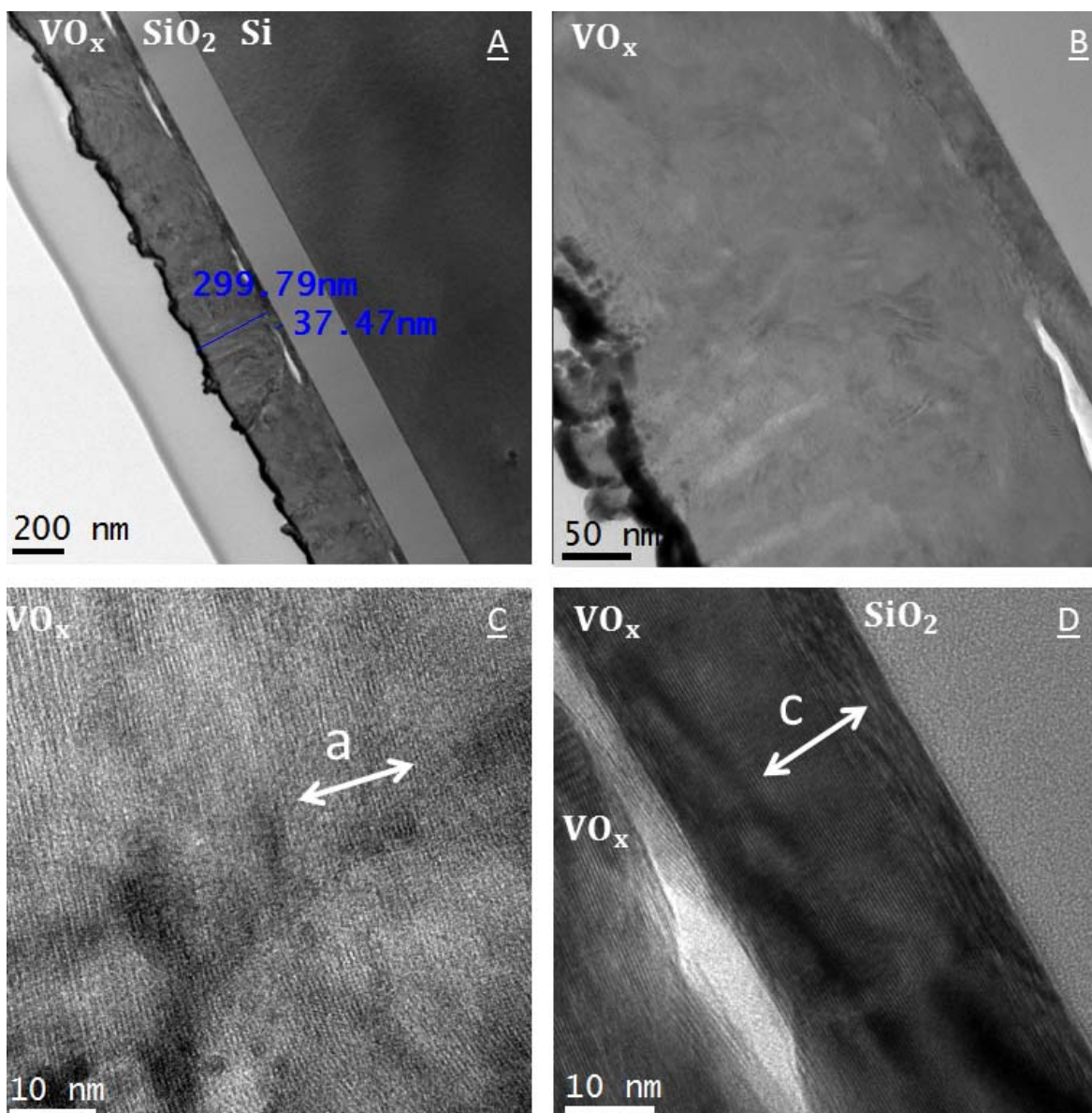


Figure 5-29: Images MET de l'échantillon Exp01-w17. En champ clair (A et B). HR-TEM de la partie épaisse et décollée(C). HR-TEM de la mince sous-couche d'amorce (D)

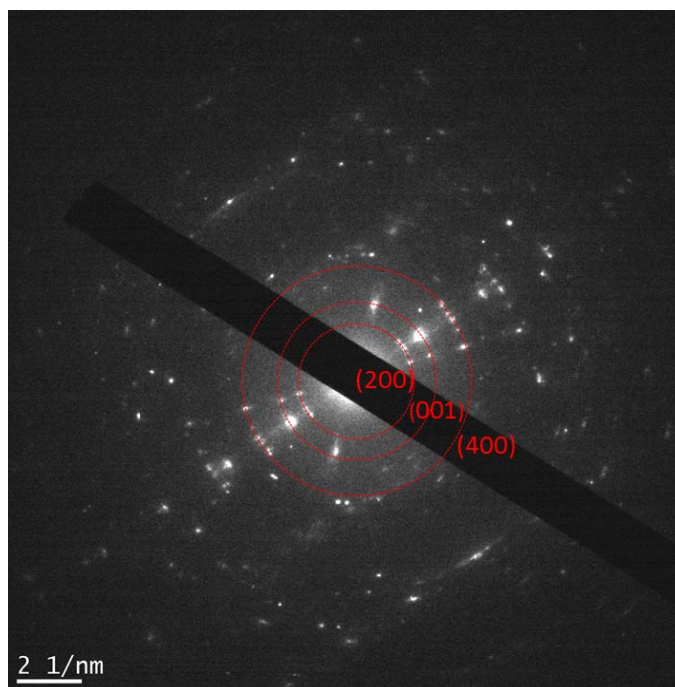


Figure 5-30: Cliché de diffraction TEM de l'échantillon Exp01-w17 et plans du

5.1.3.3 Résumé de la série 3

Les tendances de l'épaisseur, de la densité, de la rugosité et de la contrainte en fonction de l'état d'oxydation sont conservées par rapport aux séries précédentes. L'échantillon Exp01-w17 contenant du Ni se démarque des tendances préalablement observées par sa faible résistivité et son ratio $I(001)/I(200)$. L'amplitude du pic (200) du Ni de cet échantillon est plus faible que la tendance, alors que celle du pic (001) suit les autres valeurs. Ces changements seront discutés au chapitre 6.

Tableau 5-7: Résumé des échantillons oxydés avec polarisation de -500 V, série 3 expérience 1.

ID	n&k			flexus	4PP	AFM	RBS	XRD				
	Thk (nm)	Dens. (g/cm ³)		Stress (MPa)	ρ ()	R_q (nm)	%O	Ampli (001) (u.arb.)	(001) (nm)	Ampli (200) (u.arb.)	(200) (nm)	—
Exp01-w17	389	2.8	1.98	-39	0.67	16.5	72	45200	20.7	6000	17.4	7.53
Exp01-w16	279	2.86	2.13	-49	0.98	10.3	72	35500	17.9	10300	21.1	3.45
Exp01-w14	235	2.73	2.10	-94	0.85	12.5	72	19000	9.4	1120	21.7	17.0
Exp01-w15	206	2.89	2.23	-125	0.81	8.31	70	30600	13.0	380	20.6	80.3

5.1.4 Série 4 : Couches déposées avec pulsation à la cible et polarisation

Ces couches sont déposées dans les mêmes conditions que la série 3, mais cette fois avec une polarisation de substrat de -500 V et une pulsation de 75 kHz à la cible combinées.

5.1.4.1 Mode métallique

La figure 5-31 présente la surface des échantillons en mode métallique Exp01-w24 et Exp01-w19 faisant 7.5 et 17.8 Ω/\square chacun. L'ajout de la pulsation ne semble pas avoir eu d'effet marqué sur les grains de la surface. Les courbes XRD en figure 5-32 montrent que le pic du vanadium métallique est décalé de -0.67° , mais celui de V_7O_3 est à nouveau aligné avec la référence pour ces paramètres de dépôt. L'ajout de la pulsation a donc eu un impact plus marqué sur la microstructure de la couche où de l'oxygène est incorporé.

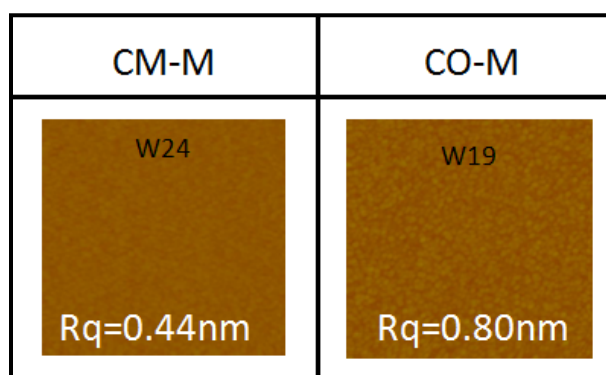


Figure 5-31: Images AFM des couches métalliques en hauteur $0.75\ \mu\text{m}$ X $0.75\ \mu\text{m}$ de la série 4 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-60 nm.

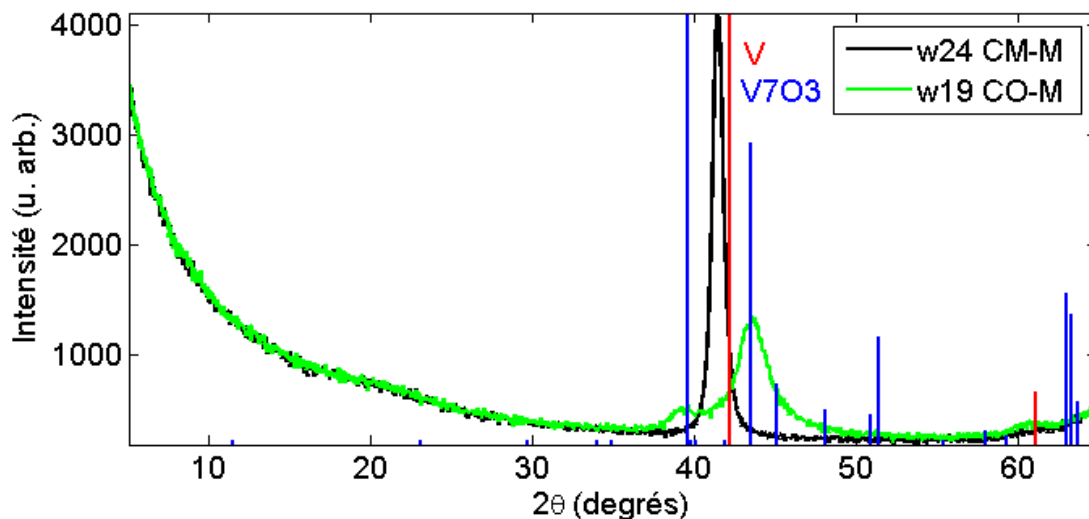


Figure 5-32: XRD des couches métalliques de la série 4 de l'expérience 1. Pics du V et du V_7O_3

5.1.4.2 Mode oxydé

Les images AFM en hauteur de la figure 5-33 des couches oxydées permettent d'observer plus d'agglomérations de *nano-bâtonnets* que dans les séries précédentes, ce qui augmente la rugosité. Sur les images AFM en phase en figure 5-34, on observe que l'ajout de la pulsation a engendré la formation de petits grains plus circulaires entre les *nano-bâtonnets*.

À figure 5-35, les résultats XRD sont de prime-abord très semblables à ceux de la série 3 avec une variation non monotone de l'intensité des pics principaux du V_2O_5 en fonction de l'état d'oxydation. La figure 5-36 avec une échelle logarithmique montre la présence plus claire du V_3O_7 dans l'échantillon Exp01-w23. Seul cet échantillon, avec le plus faible débit d'oxygène, comporte des pics indicateurs de cette phase. Sur cet échantillon, on note une absence des pics associés aux grains (200) du V_2O_5 .

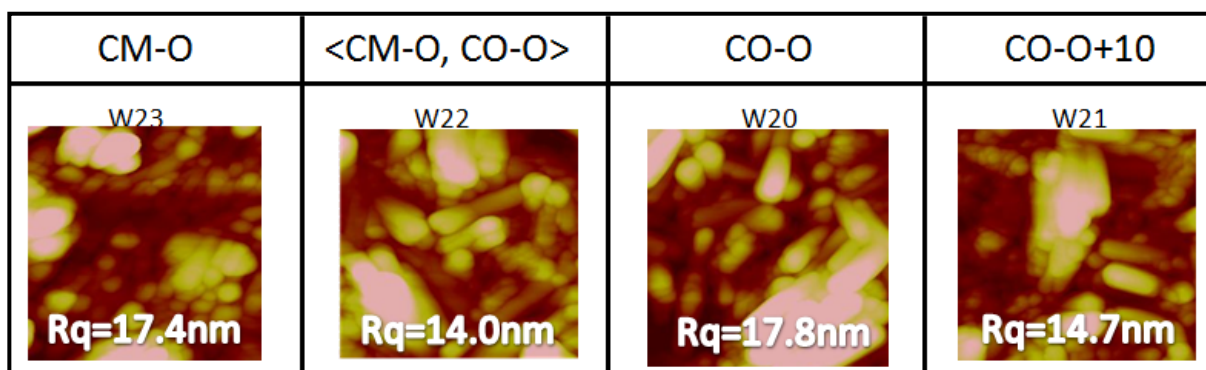


Figure 5-33: Images AFM en hauteur $0.75\ \mu\text{m} \times 0.75\ \mu\text{m}$. Échelle de couleur 0-60 nm.

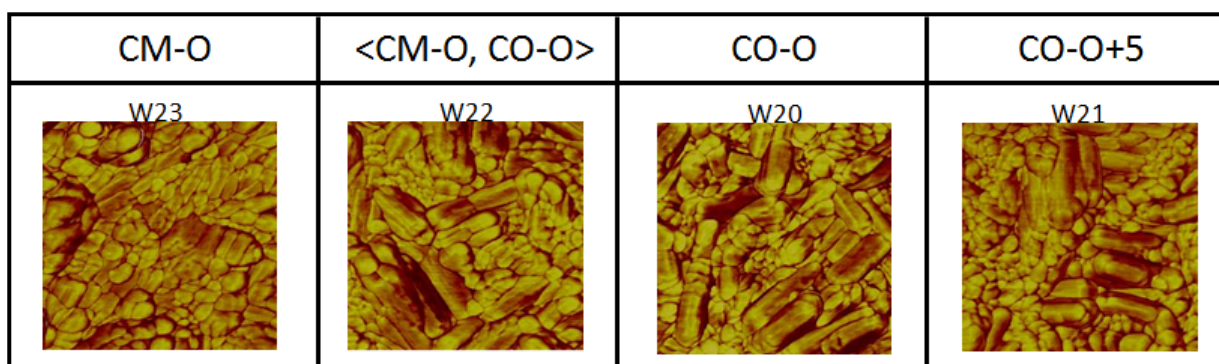


Figure 5-34: Images AFM en phase $0.75\ \mu\text{m} \times 0.75\ \mu\text{m}$ des couches oxydées de la série 4 de l'expérience 1. Échelle de couleur 0-25°.

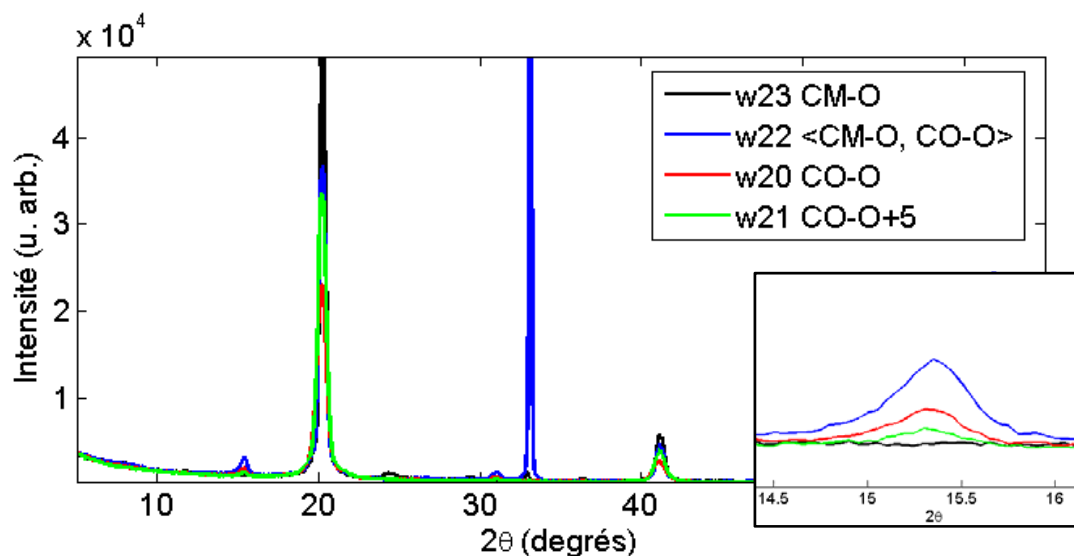


Figure 5-35: XRD des échantillons en mode oxydé de la série 4 de l'expérience 1.

Agrandissement du pic à 15.35°

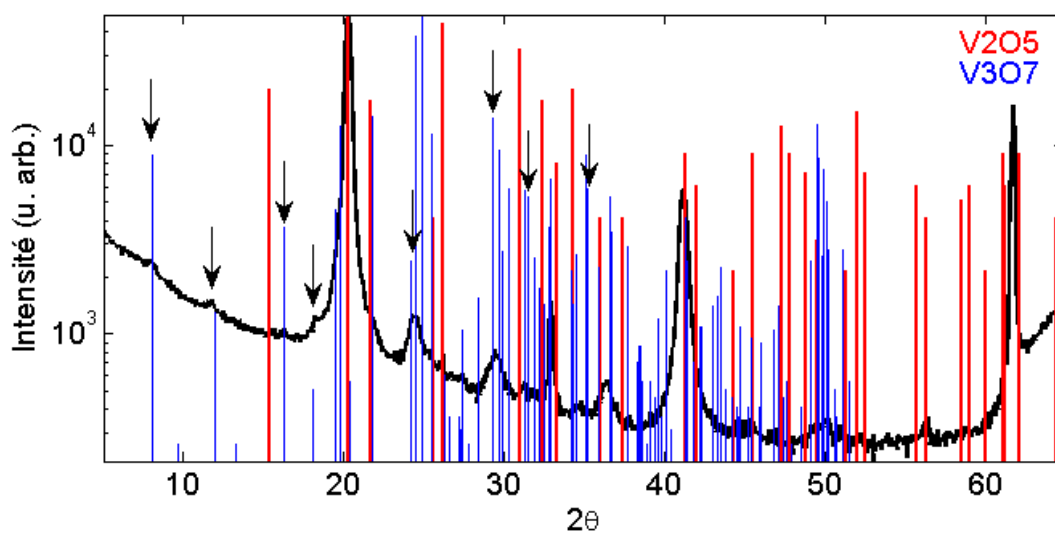


Figure 5-36: XRD du Exp01-w23. Pics du V_2O_5 et V_3O_7

Les courbes ω du pic (001) du V_2O_5 ont été mesurées pour cette série (figure 5-37). Le dédoublement du pic pour les échantillons moins oxydés est observé comme dans le cas de la série 1. Cependant, les courbes doubles sont plus intenses que celles n'ayant qu'un pic. Cela laisse entendre que la microstructure peut être différente de celle des couches déposées sans polarisation du substrat.

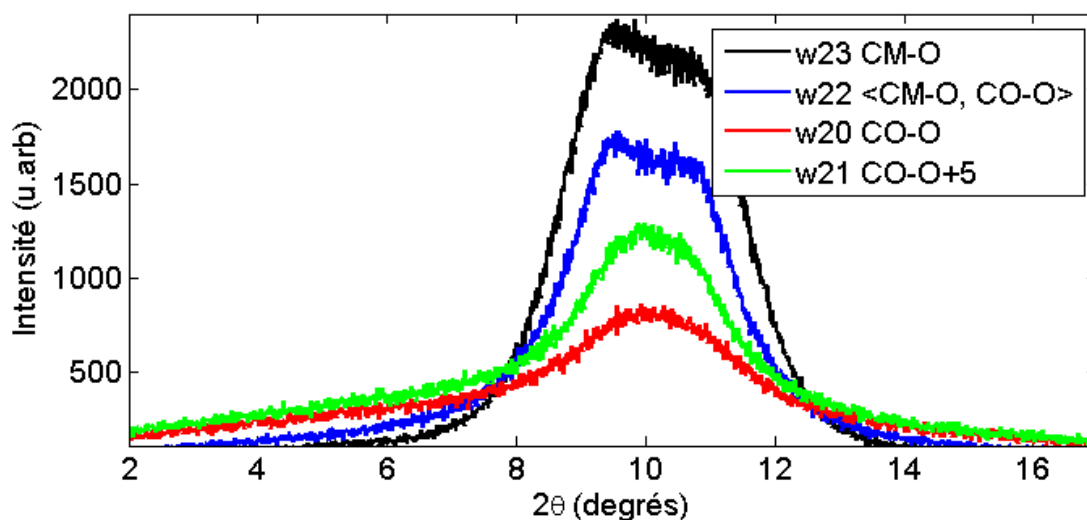


Figure 5-37: Courbes ω du pic (001) à 20.25° du V_2O_5 pour les couches en mode oxydé de la série 4 de l'expérience 1

5.1.4.3 Résumé de la série 4

Des autres résultats recueillis et présentés au tableau 5-8, on souligne la très faible résistivité de l'échantillon Exp01-w22 comparé aux autres échantillons. De la même façon, l'échantillon Exp01-w23 comportant du V_3O_7 est considérablement plus résistif que les autres. Le pic (200) du V_2O_5 est complètement absent pour cet échantillon. Les autres tendances en fonction de l'état d'oxydation sont semblables celles de la série 3.



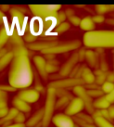

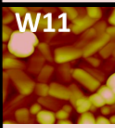


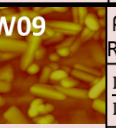

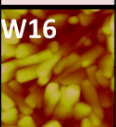


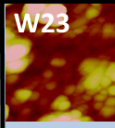
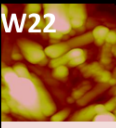


Tableau 5-8: Résultats des échantillons oxydés avec pulsation et polarisation fixée, série 4 expérience 1

	n&k			flexus	4PP	AF M	RB S	XRD				
ID	Thk (nm)	Dens. (g/cm ³)	n	Stress (MPa)	ρ (Ωm)	R_q (nm)	%O	Ampli. (001) (u.arb.)	Taille (001) (nm)	Ampli. (200) (u.arb.)	Taille (200) (nm)	$\frac{I_{(001)}}{I_{(200)}}$
Exp01-w23	388	2.63	1.91	-22	16.95	17.4	65	47600	19.7	0	-	-
Exp01-w22	290	2.61	1.93	-60	0.12	14.0	68	36200	15.2	2050	19.5	17.7
Exp01-w20	244	2.52	1.94	-73	0.57	17.8	70	22400	12.2	940	17.4	24.0
Exp01-w21	203	2.73	2.15	-96	0.48	14.7	69	490	17.1	32000	17.1	65.1

5.1.5 Résumé de l'expérience 1

Le tableau-résumé 5-1 donne un portrait global des propriétés des couches en mode oxydé en fonction des paramètres de dépôt. Les unités utilisées sont les mêmes que dans le tableau 5-8 pour la densité et la contrainte. Les cases des échantillons comportant uniquement du V_2O_5 sont en rouge et celles des échantillons comportant aussi du V_3O_7 sont en bleu. De façon générale, on observe que les propriétés des deux premières rangées correspondant aux séries 1 et 2 sont presque identiques. Pour séries 3 et 4, les propriétés des échantillons en bleu contenant du V_3O_7 se démarquent du reste. Pour tous les échantillons en rouge de l'expérience 1, les propriétés varient de façon monotone avec le débit d'oxygène, sauf pour la composition mesurée par RBS.

Tableau-Résumé 5-1: Résumé schématique des couches oxydées de l'expérience 1. Les images AFM sont $0.75 \mu\text{m} \times 0.75 \mu\text{m}$. B est la tension de polarisation et f la fréquence de pulsation

EXP01 oxydé	CM-O		<CM-O CO-O>		CO-O		CO-O+5	
Série 1 $B = 100 \text{ V}$ $f = 0 \text{ kHz}$		$\rho = 1.25 \Omega\text{m}$ $R_s = 3.6 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 0.7$		$\rho = 1.08 \Omega\text{m}$ $R_s = 4.3 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 4.6$		$\rho = 0.68 \Omega\text{m}$ $R_s = 3.6 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 58.7$		$\rho = 0.59 \Omega\text{m}$ $R_s = 3.6 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 247.9$
	Td=8.66Å/s	O=68%	Td=6.24Å/s	O=70%	Td=4.71Å/s	O=71%	Td=4.09Å/s	O=71%
	Dens= 3.14	Stress= -39	Dens= 3.18	Stress= -114	Dens= 3.30	Stress= -162	Dens= 3.35	Stress= -267
Série 2 $B = 0 \text{ V}$ $f = 75 \text{ kHz}$		$\rho = 1.21 \Omega\text{m}$ $R_s = 4.2 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 0.8$		$\rho = 0.99 \Omega\text{m}$ $R_s = 4.2 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 11.8$		$\rho = 0.79 \Omega\text{m}$ $R_s = 4.4 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 67.6$		$\rho = 0.68 \Omega\text{m}$ $R_s = 4.9 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 281.3$
	Td=7.94Å/s	O=72%	Td=5.81Å/s	O=72%	Td=4.50Å/s	O= 71%	Td=3.53Å/s	O=73%
	Dens= 3.18	Stress= -43	Dens= 3.23	Stress= -126	Dens= 3.29	Stress= -146	Dens= 3.30	Stress= -263
Série 3 $B = 500 \text{ V}$ $f = 0 \text{ kHz}$		$\rho = 0.67 \Omega\text{m}$ $R_s = 1.7 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 7.5$ V3O7		$\rho = 0.98 \Omega\text{m}$ $R_s = 3.5 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 3.4$		$\rho = 0.85 \Omega\text{m}$ $R_s = 3.6 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 17.0$		$\rho = 0.81 \Omega\text{m}$ $R_s = 3.9 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 80.3$
	Td=9.73Å/s	O=72%	Td=6.97Å/s	O=72%	Td=5.88Å/s	O=72%	Td=5.16Å/s	O=70%
	Dens= 2.80	Stress= -39	Dens= 2.86	Stress= -49	Dens= 2.73	Stress= -94	Dens= 2.89	Stress= -125
Série 4 $B = 500 \text{ V}$ $f = 75 \text{ kHz}$		$\rho = 16.95 \Omega\text{m}$ $R_s = 4.4 \text{ M}\Omega/\square$ (200)=0 V3O7 +++		$\rho = 0.12 \Omega\text{m}$ $R_s = 0.4 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 17.7$		$\rho = 0.57 \Omega\text{m}$ $R_s = 2.3 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 24.0$		$\rho = 0.48 \Omega\text{m}$ $R_s = 2.4 \text{ M}\Omega/\square$ $\frac{I(001)}{I(200)} = 65.1$
	Td=9.70Å/s	O=65%	Td=7.26Å/s	O=68%	Td=6.11Å/s	O=70%	Td=5.08Å/s	O=69%
	Dens=2.63	Stress= -22	Dens= 2.61	Stress= -60	Dens= 2.52	Stress= -73	Dens= 2.73	Stress= -96

5.2 Expérience 2 : Puissance, épaisseur et température au substrat

Cette expérience étudie l'impact de la puissance, de la température et de l'épaisseur sur la structure et la résistivité du VO_x . Les autres conditions de dépôt sont celles de l'échantillon Exp01-w23, soit une polarisation de -500 V, une pulsation à la cible de 75 kHz et une condition d'oxydation à la limite de la cassure métallique (CM-O).

La température, l'épaisseur ainsi que la puissance semblent être des paramètres couplés qui ont pour effet de provoquer la cristallisation des couches. On observe des transitions d'amorphe, à V_2O_5 (001), à V_2O_5 avec plusieurs orientations, à $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_3\text{O}_7$ avec l'augmentation de ces trois paramètres. Les résultats sont séparés selon la puissance du dépôt et un tableau résumé met le tout en commun à la fin de la section.

5.2.1 Série 1: $\mathcal{P} = 8 \text{ kW}$

Les images MEB et AFM des échantillons déposés à 8 kW de l'expérience 1 montrent une augmentation de l'importance des structures en surface avec l'épaisseur (figures 5-38 à 5-40). Plus spécifiquement, les images AFM en hauteur (figure 5-39) suggèrent une favorisation de l'agglomération des grains avec l'épaisseur. Une étude plus quantitative de la variation de la structure de surface n'a pas été réalisée en raison de la complexité des tendances observées. De plus, l'objectif final étant de développer un matériau pour les microbolomètres, les couches ayant une rugosité supérieure à 10 nm ne sont pas applicables.

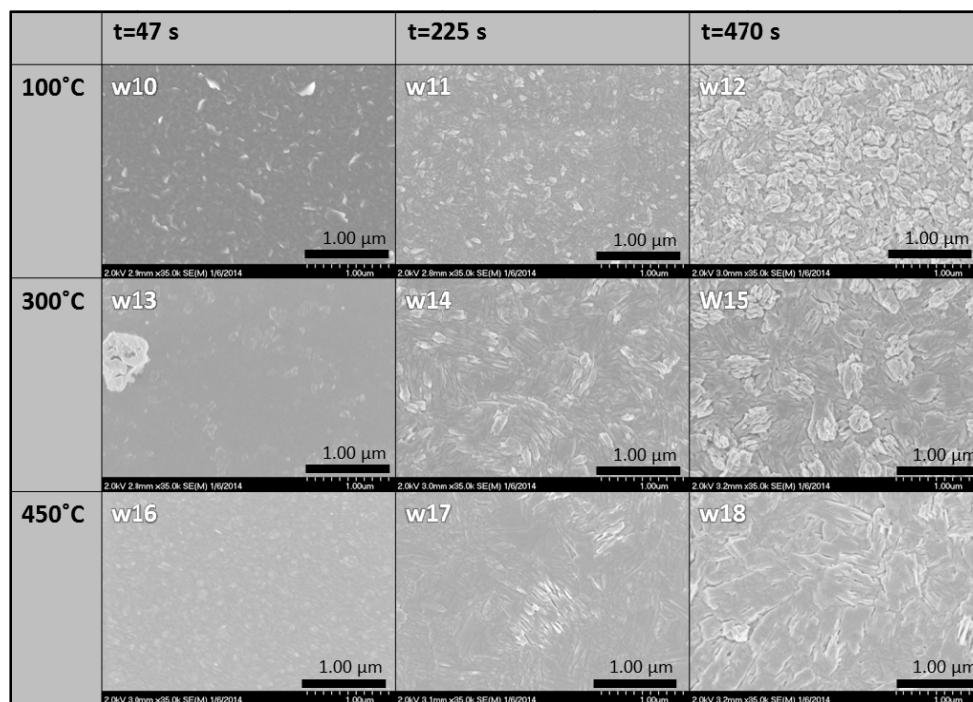


Figure 5-38: Images MEB à grossissement égal des échantillons à 8 kW de l'expérience 2

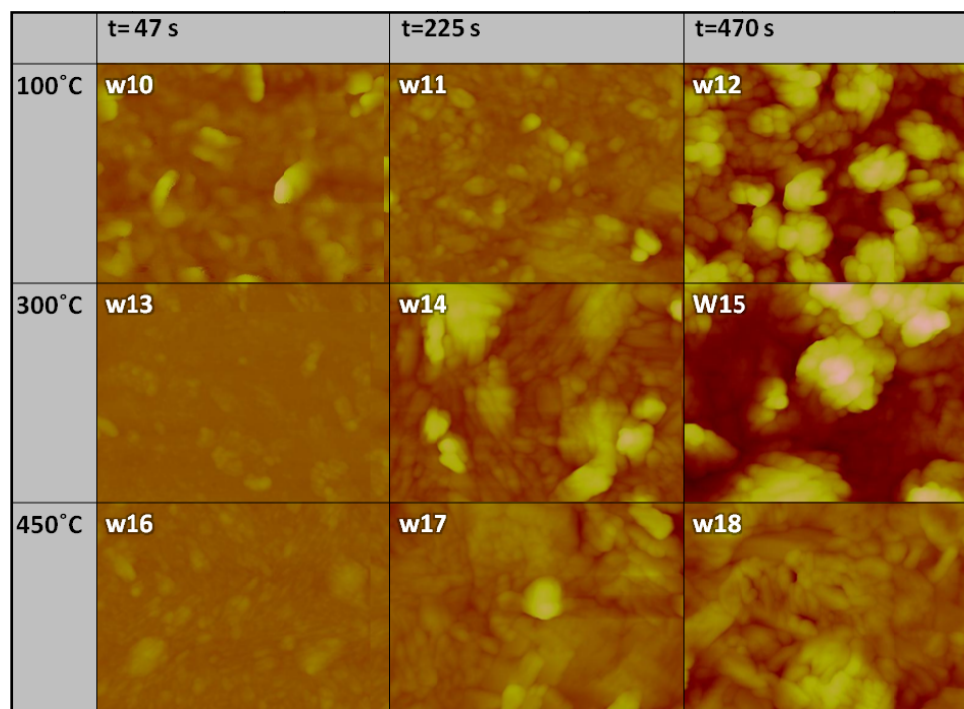


Figure 5-39: Images AFM en hauteur 0.98 µm X 1.33 µm des échantillons déposés à 8 kW de l'expérience 2. Échelle de couleur 0-250 nm.

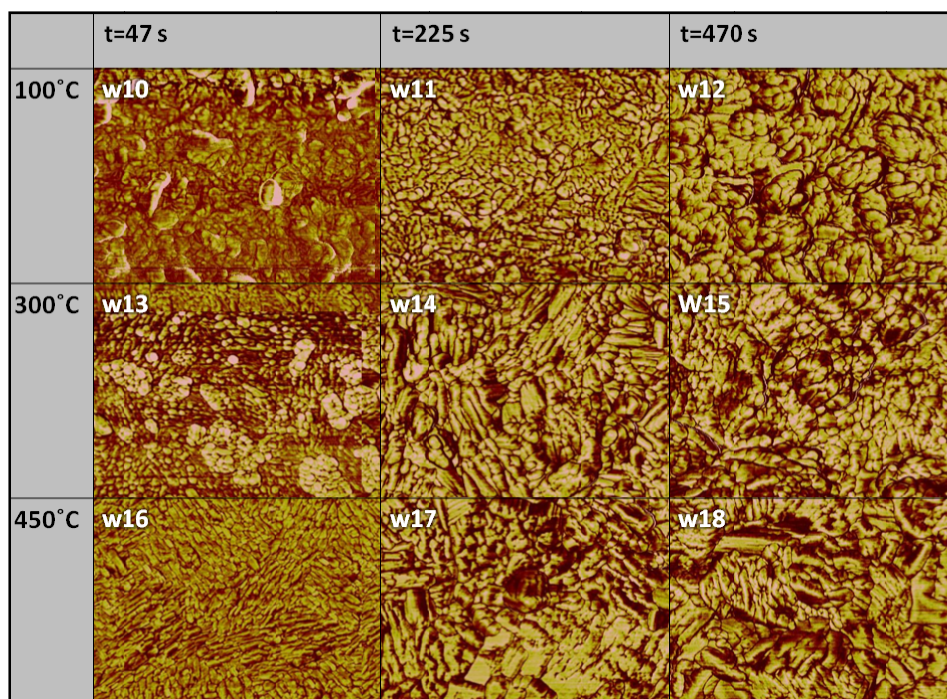


Figure 5-40: Images AFM en phase $0.98 \mu\text{m} \times 1.33 \mu\text{m}$ des échantillons déposés à 8 kW de l'expérience 2. Échelle de couleur 0-15°.

La figure 5-41 compare les clichés XRD en échelle logarithmique des neuf échantillons déposés à cette puissance. Sur l'image du haut correspondant aux dépôts à 100°C, une transition d'amorphe à cristallin est observée en fonction de la durée du dépôt. La courbe de l'échantillon Exp02-w10 décrit comme amorphe comporte toutefois une bosse à 7.1° , ce qui correspond à un espacement interplanaire de 12.43 \AA . Cette valeur est plus grande que l'axe le plus long du TiO_2 et n'appartient probablement pas à une autre phase vu l'absence de toute autre caractéristique due à la couche sur la courbe expérimentale. Cette caractéristique est donc attribuée à la phase amorphe.

Pour les images du milieu et du bas correspondant à des dépôts à 300 et 400°C, les couches de faible épaisseur montrent uniquement les pics associés à l'orientation (001) du TiO_2 . Celles plus épaisses présentent une progression de l'intensité des pics du TiO_2 avec l'épaisseur. De façon générale, l'augmentation de l'épaisseur et de la température mène à un accroissement du nombre de pics visibles.

Comme les couches de cette série d'échantillon contiennent beaucoup plus d'orientations cristallines que seulement (001) et (200) du TiO_2 , le ratio $I(001)/I(200)$ n'est plus une variable

pertinente. Afin de quantifier la cristallinité des couches, de nouvelles variables : $N_{V_2O_5}$, $N_{V_3O_7}$ et N_{tot} ont été créées. Elles représentent le nombre d'orientations cristallines différentes appartenant au V_2O_5 , au V_3O_7 et la somme des deux. Ces valeurs sont présentées pour chaque échantillon dans le tableau 5-10.

La figure 5-42 montre les courbes de façon à voir l'effet de la température pour les dépôts de 225 secondes. Il y est possible d'y voir une augmentation puis une diminution de l'intensité du pic (001) à 20.25° en fonction de la température. Cela suggère la compétition de mécanismes de croissance dépendamment de la température de dépôt. Ce point sera discuté en profondeur dans la section d'analyse.

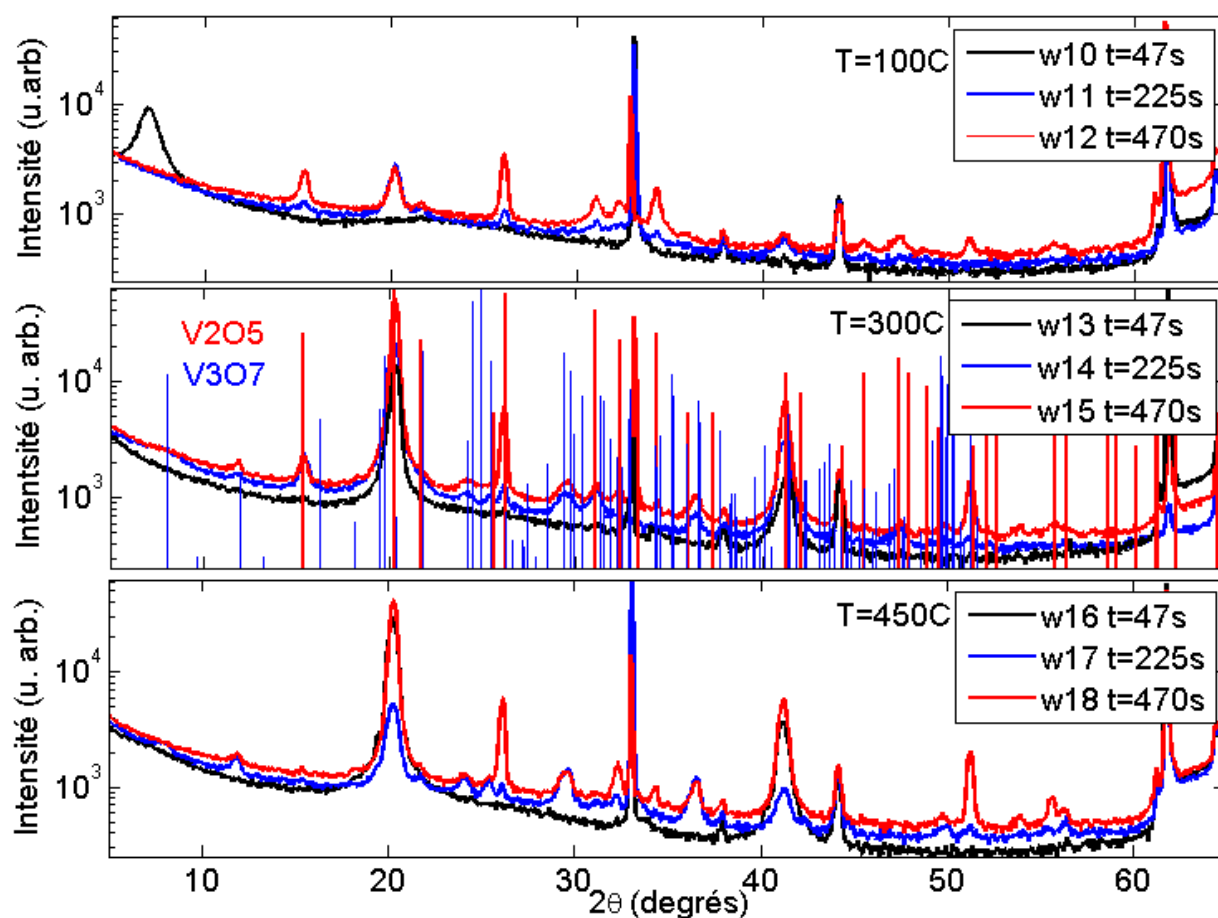


Figure 5-41: XRD des couches déposées à 8kW de l'expérience 2. Échantillons déposés à 100°C (haut), 300°C et pics du V_2O_5 et V_3O_7 (milieu) et 450°C (bas)

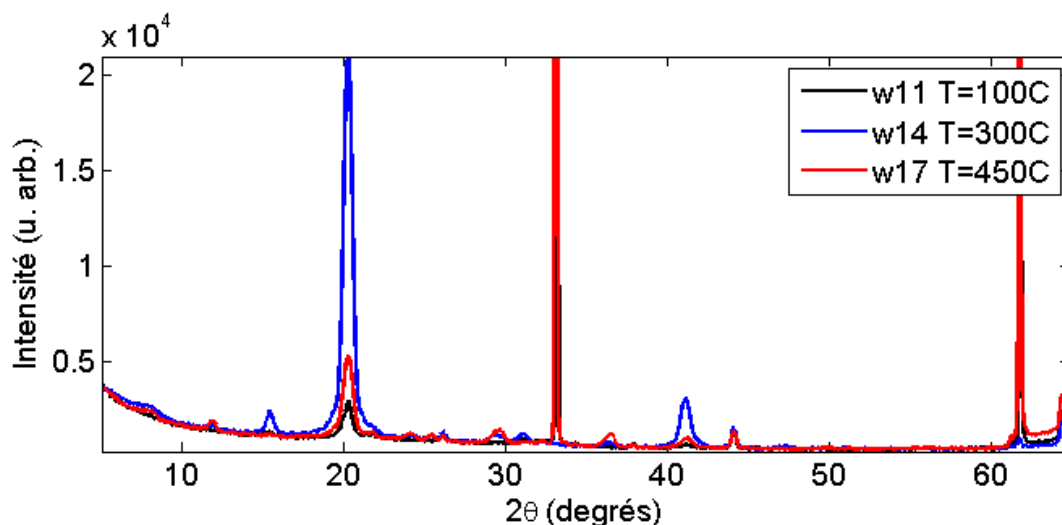


Figure 5-42: XRD pour les couches de 225 secondes déposées à 8 kW de l'expérience 2

5.2.1.1 MET de Exp02-w13 et Exp02-w15

La figure 5-43 présente les images MET de l'échantillon Exp02-w15. Sur les images A et B, on observe une sous-couche d'amorce quasi monocristalline de V_2O_5 orientée (001) d'environ 40 nm tout comme pour l'échantillon sans pulsation Exp01-w17 de l'expérience 1. Ces deux images montrent bien que la sous-couche principale est délamée à certains endroits et rattachée à la sous-couche d'amorce à d'autres. Comme le présente l'image C, la sous-couche d'amorce est fortement orientée (001), et ce, que la couche principale y soit rattachée ou non. Le cliché de diffraction en D est limité sur la sous-couche principale. On y distingue des points correspondants à différents plans et orientations du V_2O_5 et du V_3O_7 . Noter que l'orientation (001) du V_2O_5 est absente de ce cliché dont le diaphragme bloquait la sous-couche d'amorce.

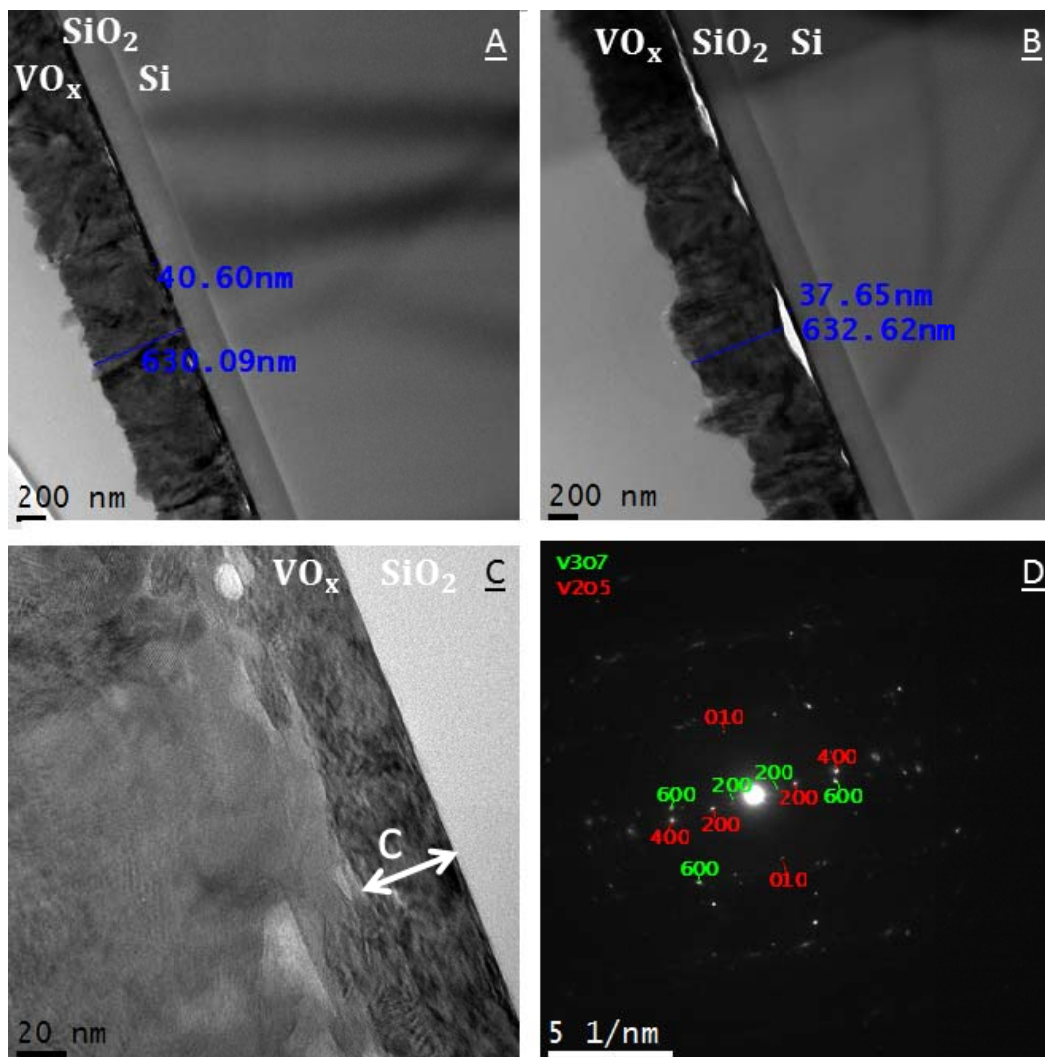


Figure 5-43: Images MET de l'échantillon Exp02-w15. En champ clair et identification de l'axe du (A, B et C). D : Cliché de diffraction et taches du et du

La figure 5-44 présente les résultats obtenus en MET pour l'échantillon déposé dans les mêmes conditions, mais plus mince (Exp02-w13). Sur les quatre images, on voit une transition dans la microstructure après 30 à 40 nm. Bien que cette transition ne soit pas présente sur toute la longueur imagée, elle rappelle la transition observée sur les échantillons plus épais. Cependant, la sous-couche d'amorce n'a pas du tout l'apparence d'un monocristal de orienté (001) comme pour l'échantillon précédent. Elle semble amorphe avec des grains d'orientation aléatoire à quelques endroits. La partie cristalline du dessus, par contre, est orientée (001) sur de grandes distances latérales et ressemble elle beaucoup plus à la sous-couche d'amorce des couches épaisses. Cette observation suggère une transformation de la microstructure des premiers 40 nm de la croissance au cours du dépôt.

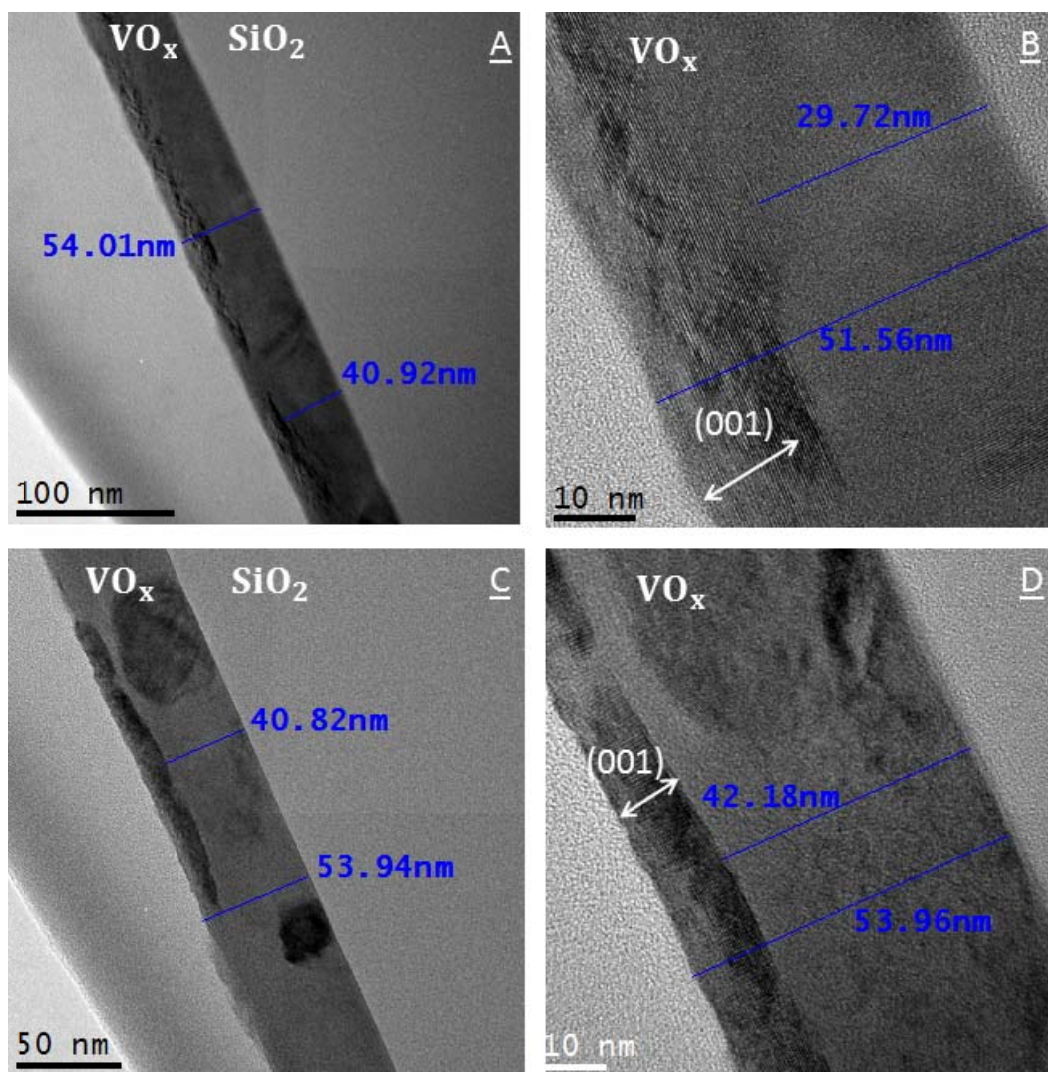


Figure 5-44: Images MET de l'échantillon Exp02-w13. En champ clair (A, B, C et D) avec identification de l'orientation (001) du

La ligne foncée d'interaction du avec l'encre de la préparation FIB n'est pas visible sur ces deux échantillons. La solubilité des couches de est un facteur important à son intégration dans les microbolomètres puisque des gravures humides font parties des étapes subséquentes de la fabrication du dispositif. Ce sujet sort cependant des objectifs de la présente caractérisation et ne sera pas étudié plus en détail.

5.2.1.2 XPS

Les mesures XPS faites sur les échantillons Exp02-w13 et Exp02-w15 sont très similaires (figure 5-45). Le pourcentage d'oxygène obtenu par la modélisation des pics est de 60.0% et 60.3% respectivement. Les pourcentages atomiques des orbitales utilisées sont données dans le tableau

5-9. Ces valeurs sont encore plus basses que celles obtenues par XPS pour les couches sans pulsation et sans polarisation de l'expérience 1. Seule la valence du vanadium V^{5+} est observée sur ces échantillons également.

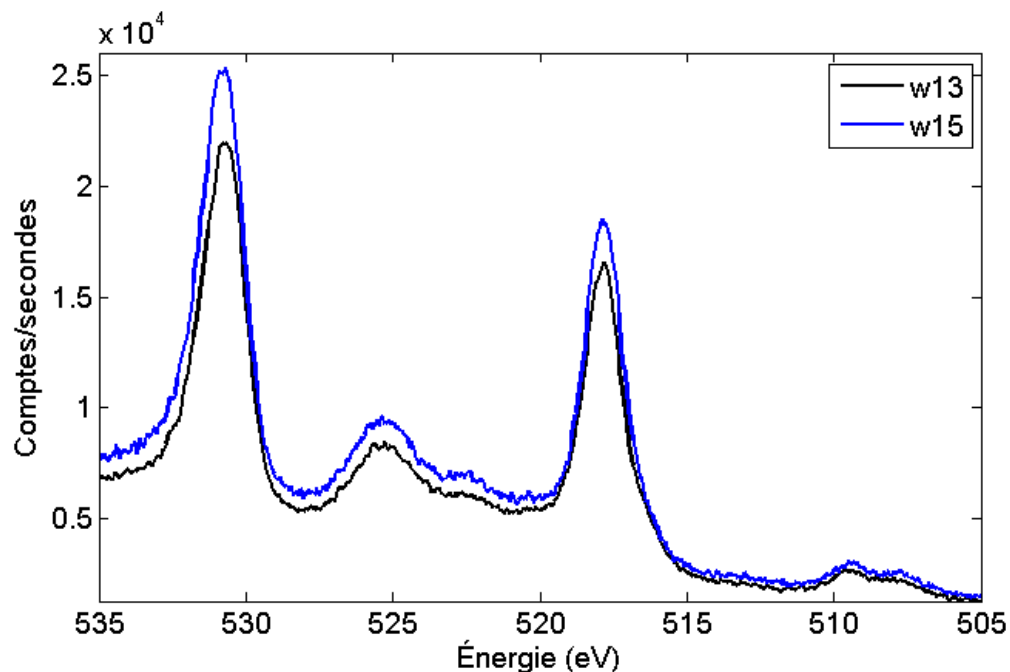


Figure 5-45: XPS-HR des échantillons Exp02-w13 et Exp02-w15

Tableau 5-9: Pourcentage atomique associé aux espèces principales des mesures haute résolution des échantillons Exp02-w13 et Exp02-w15

Élément et orbitale	Énergie de liaison (eV)	Liaison	% atomique Exp02-w13	% atomique Exp02-w15
C1s	285.0	C-C	8.0	8.7
	286.5	C-O, C-N	4.4	3.8
	288.8	O-C=O	0.8	0.9
V2p3/2	517.6	V^{5+} (V_2O_5)	28.7	28.0
	531.2	Satellite et «shake up» du V_2O_5	2.9	2.8
O1s	530.3	O^{2-} dans V_2O_5	47.3	46.9
	531.8	Surface V-OH et C=O	6.5	6.4
	533.2	C-O	1.5	2.5

5.2.1.3 Résumé des couches déposées à 8 kW

Le tableau 5-10 présente tous les résultats obtenus pour les couches déposées à 8 kW. On peut y voir que les résistivités et le nombre de pics augmentent de façon monotone avec le temps de dépôt et la température. La rugosité est cependant moins prédictible, probablement à cause des agglomérations de grains visibles en AFM. Les tendances du taux de dépôt et de la taille des grains sont également non-monotones par rapport aux variables de température et de temps de dépôt.

Tableau 5-10: Propriétés des échantillons oxydés déposés à 8 kW de l'expérience 2

ID	Dépôt		XRD				AFM	4PP	n&k	
	T (°C)	t(s)	N _{V₂O₅}	N _{V₃O₇}	N _{tot}	$d_{ V_2O_5(001)}$ (nm)	R _q (nm)	ρ (Ωm)	Thk (Å)	T _d (Å/s)
Exp02-w10	100	47	0	0	0	-	11.1	0.10	680	14.5
Exp02-w11	100	225	5	0	5	12.4	9.3	0.34	2980	13.2
Exp02-w12	100	470	10	0	10	16.5	32.3	1.23	6610	14.1
Exp02-w13	300	47	2	0	2	15.2	3.1	0.27	460	9.85
Exp02-w14	300	225	6	9	15	12.8	20.4	0.75	3270	14.5
Exp02-w15	300	470	9	11	20	20.2	50.4	2.68	6800	14.5
Exp02-w16	450	47	2	0	2	14.7	3.91	0.11	500	10.6
Exp02-w17	450	225	9	7	16	11.5	12.8	0.92	2970	13.2
Exp02-w18	450	470	12	7	19	18.3	20.7	1.95	6710	14.3

5.2.2 Série 2: $\mathcal{P} = 2 \text{ kW}$

Les couches déposées à faible puissance possèdent des structures en surface encore plus imposantes qu'à 8 kW comme le montrent les images MEB et AFM des figures 5-46 à 5-48. Pour une température de dépôt de 100°C, de grands flocons sont présents. À 300°C, on retrouve une structure en *nano-bâtonnets*, plus semblable à celle observée sur les échantillons précédents. À 450°C, les images AFM en hauteur montrent que les *nano-bâtonnets* croissent parallèlement à l'axe de dépôt. Encore une fois, l'évolution de ces structures n'a pas été étudiée plus en profondeur puisque les couches sont de toute façon trop rugueuses pour être intégrées aux microbolomètres. Aussi, une erreur est survenue lors du dépôt de l'échantillon Exp02-w07 et les conditions d'empoisonnement de la cible ont été perdues. Les images et données de cet échantillon ne sont pas donc présentées.

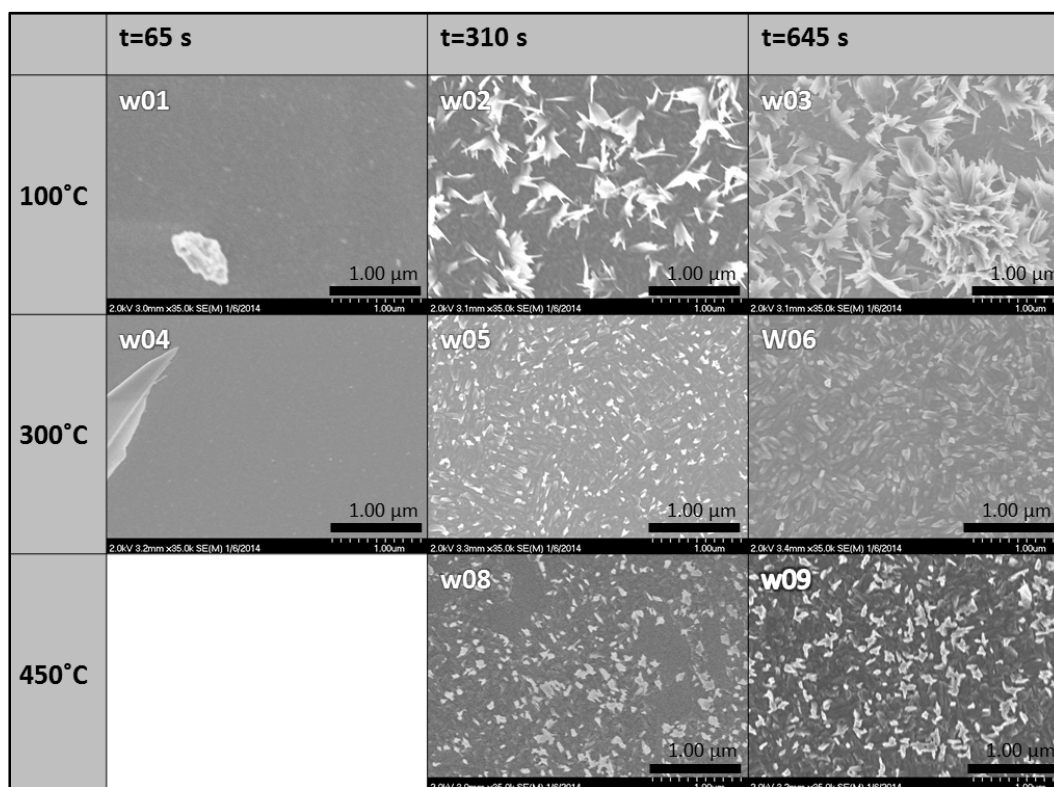


Figure 5-46: Images MEB à grossissement égal des couches déposées à 2 kW de l'expérience 2

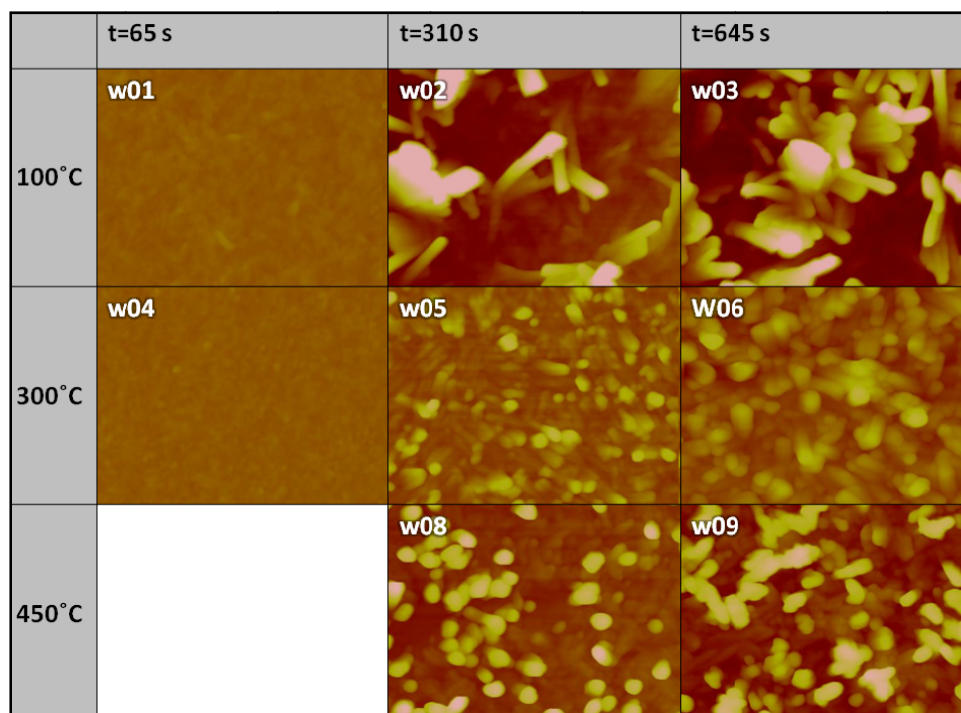


Figure 5-47: Images AFM en hauteur $0.98 \mu\text{m} \times 1.33 \mu\text{m}$ des couches déposées à 2 kW de l'expérience 2. Échelle de couleur 0-250 nm.

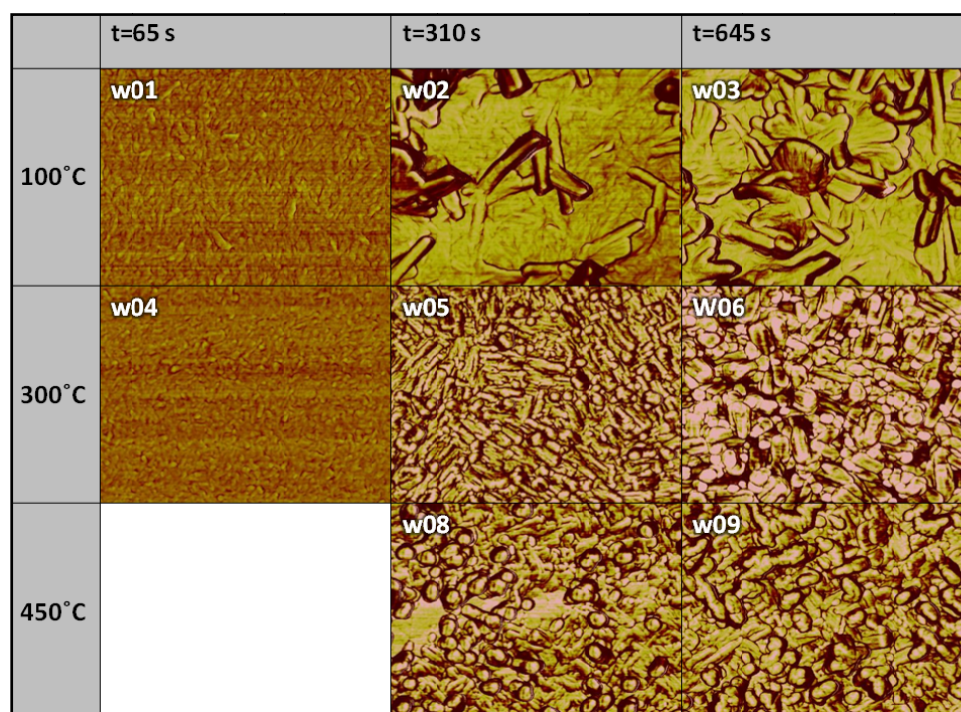


Figure 5-48: Images AFM en phase $0.98 \mu\text{m} \times 1.33 \mu\text{m}$ des couches déposées à 2 kW de l'expérience 2. Échelle de couleur 0-15°.

Les mesures XRD des huit échantillons sont présentées à la figure 5-49. Comme pour les échantillons déposés à 8 kW, les couches avec un court temps de dépôt et déposées à une faible température sont amorphes avec une bosse visible à 7.1° . La cristallisation se fait cependant pour des températures et épaisseurs plus grandes qu'à 8 kW. Le nombre de pics total observé est aussi moins important. De plus, tous les pics connus proviennent du V_2O_5 pour cette série. Aucune caractéristique du V_3O_7 n'est présente. Les pics à 10.65° , 24.95° , 37.85° , 47.35° de Exp01-w08 n'ont pas été observés sur d'autres échantillons et ne sont pas identifiables à une phase du VO_x . Leur forme est cependant très semblable à celle du pic à 38° associé au porte-échantillon. Il s'agit donc peut-être de pics qui n'ont pas été vus lors du scan de l'arrière-plan en figure 3-5 de la section 3.2.2. L'échantillon Exp02-w09 comporte des bosses de provenance inconnue ne pouvant être associées à aucune des phases du VO_x . Il est impossible de connaître avec certitude la provenance des caractéristiques étranges de ces deux échantillons à partir des informations recueillies. Les données des pics connus du VO_x restent cependant pertinentes à analyser.

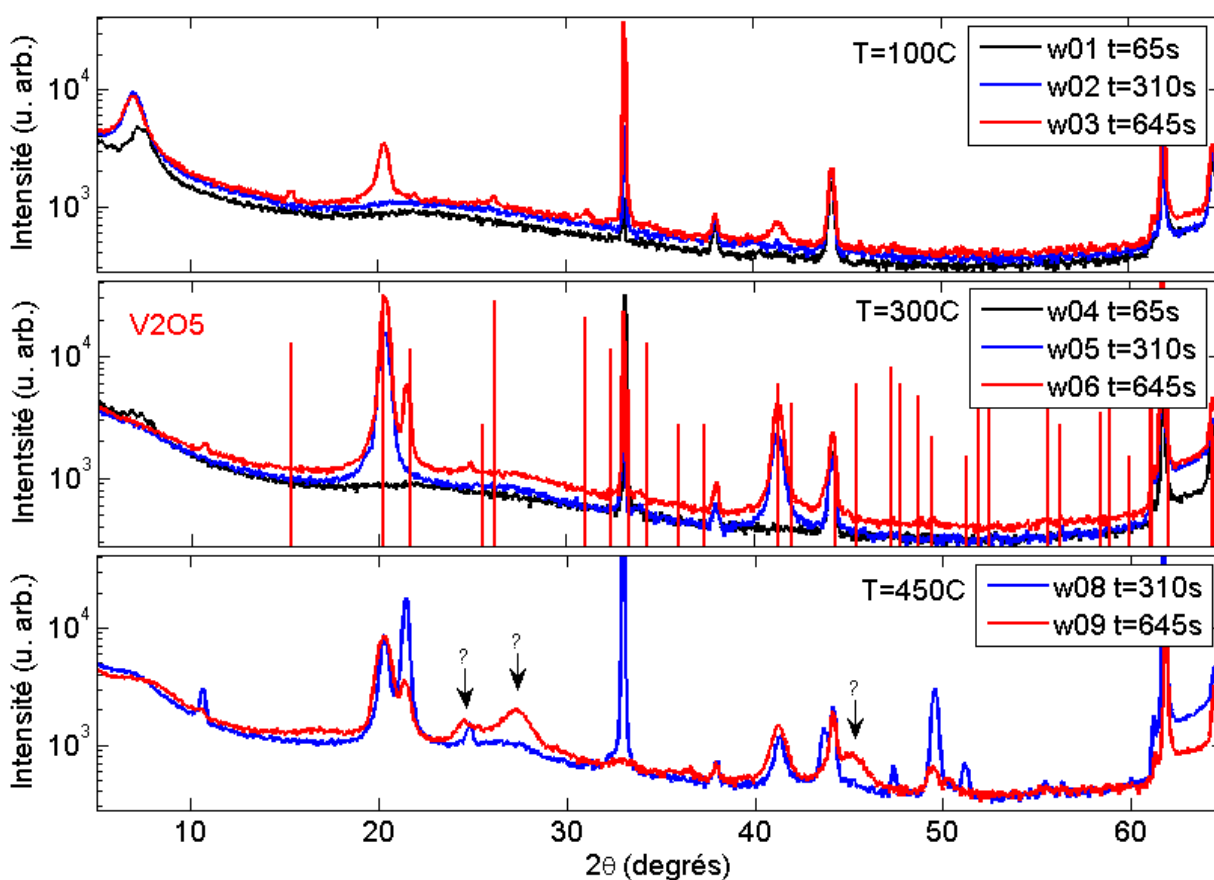


Figure 5-49: XRD des couches déposées 2 kW de l'expérience 2. Pics de référence du V_2O_5 et mise en évidence des bosses inconnues

5.2.2.1 Résumé des couches déposées à 2kW

Le tableau 5-11 présente l'ensemble des données recueillies pour les échantillons déposés à 2 kW. De façon générale, la même tendance de cristallisation en fonction du temps et de la température qu'à haute puissance est observée. Le V_3O_7 est cependant absent de ces échantillons et le nombre de pics du V_2O_5 est moins élevé. À basse température, des structures tridimensionnelles créent une immense rugosité pour les couches plus épaisses. Le taux de dépôt est relativement stable pour tous les échantillons.

Tableau 5-11: Propriétés des couches déposées à 2 kW de l'expérience 2

ID	Dépôt		XRD				AFM	4PP	N&K	
	T (°C)	t(s)	$N_{V_2O_5}$	$N_{V_3O_7}$	N_{tot}	Taille de grains $V_2O_5(001)$ (nm)	R_q (nm)	ρ (Ωm)	Thk (Å)	T_d (Å/s)
Exp02-w01	100	65	0	0	0	-	2.34	0.41	240	3.74
Exp02-w02	100	310	0	0	0	-	57.3	0.22	1170	3.79
Exp02-w03	100	645	2	0	2	12.04	66.0	0.62	2540	3.93
Exp02-w04	300	65	0	0	0	-	1.88	0.23	260	3.95
Exp02-w05	300	310	1	0	1	13.44	15.8	0.58	1060	3.42
Exp02-w06	300	645	2	0	2	17.16	16.8	1.17	2260	3.50
Exp02-w08	450	310	4	0	4	14.15	32.2	0.74	890	2.87
Exp02-w09	450	645	4	0	4	9.84	37.2	0.18	1420	2.21

5.2.3 Résumé de l'expérience 2

Le tableau-résumé 5-2 donne une vue d'ensemble des propriétés des couches de l'expérience 2 en fonction des paramètres de dépôt. Comme à l'expérience 1, les cases de teinte rouge dénotent les couches comprenant uniquement du V_2O_5 alors que les bleues ont aussi des pics correspondant au V_3O_7 . Les cases plus foncées servent à séparer les deux puissances de dépôt. On peut immédiatement noter que les épaisseurs sont beaucoup plus importantes à 8 kW qu'à 2 kW. Ces couches sont aussi généralement plus résistives et comportent davantage d'orientations cristallines différentes. L'échantillon Exp02-w09 comprenant des caractéristiques XRD inconnues est considérablement moins résistifs que tous les autres échantillons de cette expérience. Le tableau 5-12 présente les résistances de feuille pour chacun des échantillons.

Tableau-Résumé 5-2: Résumé schématique des couches l'expérience 2. Les images AFM sont $0.75 \mu\text{m} \times 0.75 \mu\text{m}$.

T (°C)	P (kW)	Thk visé= 500 Å		Thk visé= 2400 Å		Thk visé= 5000 Å	
100	2	w01	Amorphe $N_{V2O5}=0$; $N_{V3O7}=0$ Thk=243.1 Å $\rho=0.20 \Omega\text{m}$	w02	Amorphe $N_{V2O5}=0$; $N_{V3O7}=0$ Thk=1174.7 Å $\rho=0.11 \Omega\text{m}$	w03	$V2O5(001)$ $N_{V2O5}=2$; $N_{V3O7}=0$ Thk=2537.6 Å $\rho=0.32 \Omega\text{m}$
	8	w10	Amorphe $N_{V2O5}=0$; $N_{V3O7}=0$ Thk=679.8 Å $\rho=0.14 \Omega\text{m}$	w11	$V2O5$ $N_{V2O5}=5$; $N_{V3O7}=0$ Thk=2979.6 Å $\rho=0.42 \Omega\text{m}$	w12	$V2O5$ $N_{V2O5}=10$; $N_{V3O7}=0$ Thk=6613 Å $\rho=1.62 \Omega\text{m}$
300	2	W04	Amorphe $N_{V2O5}=0$; $N_{V3O7}=0$ Thk=256.6 Å $\rho=0.12 \Omega\text{m}$	W05	$V2O5(001)$ $N_{V2O5}=1$; $N_{V3O7}=0$ Thk=1059.0 Å $\rho=0.26 \Omega\text{m}$	w06	$V2O5(001)+(101)$ $N_{V2O5}=2$; $N_{V3O7}=0$ Thk=2256.0 Å $\rho=0.53 \Omega\text{m}$
	8	w13	$V2O5(001)$ $N_{V2O5}=2$; $N_{V3O7}=0$ Thk=463.4 Å $\rho=0.25 \Omega\text{m}$	w14	$V2O5+V3O7$ $N_{V2O5}=6$; $N_{V3O7}=9$ Thk=3268.9 Å $\rho=1.02 \Omega\text{m}$	w15	$V2O5+V3O7$ $N_{V2O5}=9$; $N_{V3O7}=11$ Thk=6804 Å $\rho=3.37 \Omega\text{m}$
450	2			W08	$V2O5+ ???$ $N_{V2O5}=4$; $N_{V3O7}=0$ Thk=891.7 Å $\rho=0.28 \Omega\text{m}$	W09	$V2O5+ ???$ $N_{V2O5}=4$; $N_{V3O7}=0$ Thk=1424.2 Å $\rho=0.05 \Omega\text{m}$
	8	w16	$V2O5(001)$ $N_{V2O5}=2$; $N_{V3O7}=0$ Thk=500.1 Å $\rho=0.11 \Omega\text{m}$	w17	$V2O5+V3O7$ $N_{V2O5}=9$; $N_{V3O7}=7$ Thk=2969.9 Å $\rho=1.14 \Omega\text{m}$	w18	$V2O5+V3O7$ $N_{V2O5}=12$; $N_{V3O7}=7$ Thk=6707 Å $\rho=3.89 \Omega\text{m}$

Tableau 5-12: Résistance de feuille de l'expérience 2

Rs (kΩ/□)	\mathcal{P} (kW)	Thk visé =500Å	Thk visé =2400Å	Thk visé =5000Å
T=100°C	2	8 200	9 140	1 250
	8	1 990	1 410	2 460
T=300°C	2	4 700	2 420	2 330
	8	5 420	3 120	5 360
T=450°C	2		3 100	360
	8	2 240	3 840	3 890

5.3 Expérience 3: Multicouches et recuits

Cette expérience étudie brièvement deux différentes façons de modifier les propriétés électriques des couches de VO_x . Dans un premier temps, un empilement de couches oxydées et métalliques $\text{V} / \text{VO}_x / \text{V} / \text{VO}_x / \text{V} / \text{VO}_x$ est caractérisé. Les couches de VO_x d'une épaisseur visée de 60 nm sont déposées dans les conditions de l'échantillon de plus basse résistivité de l'expérience 1 (Exp01-w22). Les couches de vanadium métallique d'environ 5 nm de l'empilement sont les plus minces pouvant être produites de façon stable par le système de dépôt.

Cet échantillon a par la suite été recuit durant deux heures à 400°C sous vide afin d'en modifier les propriétés électriques. Un échantillon monocouche de la tranche Exp01-w22 a également été recuit pour découpler l'effet de la réduction du VO_x de l'effet de la diffusion du vanadium métallique à travers l'empilement.

L'empilement avant recuit donne une résistance de feuille de 250 $\text{k}\Omega/\square$. Il s'agit de la valeur la plus proche de la cible de résistance du bolomètre obtenue dans le cadre de ce projet. Sa structure est cependant très inhomogène sur son épaisseur et 12 sous-couches peuvent être identifiées. Le recuit entraîne la disparition des pics XRD de l'empilement et une impressionnante diminution de la résistance de feuille à 0.8 $\text{k}\Omega/\square$. Pour la monocouche, une transition structurale vers le $\text{VO}_2(\text{B})$ ainsi qu'une réduction à 2.9 $\text{k}\Omega/\square$ de la résistance de feuille sont observées après le recuit.

5.3.1 Avant recuit

La figure 5-50 présente les courbes XRD de l'empilement Exp03-w01 et de la monocouche Exp01-w22. Hormis les pics appartenant au substrat et au porte-échantillon, la courbe XRD du multicouche ne comporte que les pics de diffraction de l'orientation du type (001) du V_2O_5 à 20.3 et 41.2°. La monocouche comprend en plus des grains (200) de la même phase à 15.35 et 31.1°. On remarque que l'intensité du pic (001) est plus grande pour la monocouche que pour le multicouche. Les intensités de ce graphique n'étant pas normalisées, cela peut être dû à deux facteurs. Une plus grande intensité est diffractée pour une couche plus épaisse. Sur la mesure MET du multicouche présentée plus loin en figure 5-51, l'épaisseur de l'empilement est mesurée à 169 nm. Cette valeur correspond à 58% de l'épaisseur de l'échantillon Exp01-w22 mesuré par $n\&k$. Cette différence ne peut expliquer que l'intensité du pic diffracté soit seulement 40% de

celle du monocouche si les deux matériaux sont identiques. L'expérience 2 a cependant montré des différences importantes de la microstructure pour des couches de différentes épaisseurs. Puisque les couches de faible épaisseur tendaient à être amorphes au XRD et que le multicouche est composé de trois oxydes de seulement 55 nm, la différence d'intensité est facilement explicable. Les tendances de cristallisation en fonction de l'épaisseur observées à l'expérience 2 expliquent également pourquoi la monocouche comporte plus d'orientations cristallines.

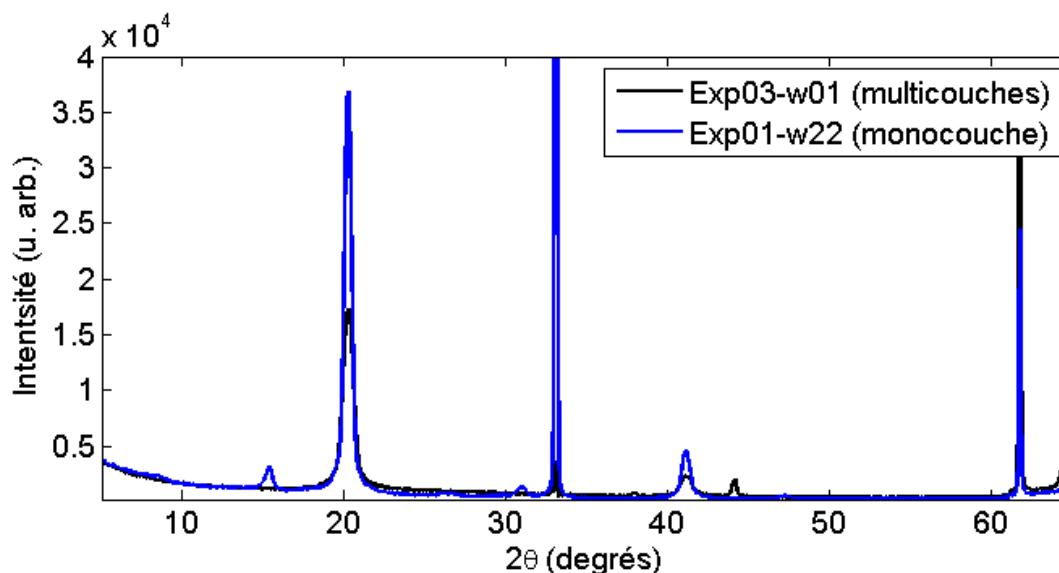


Figure 5-50: XRD de l'échantillon multicouches Exp03-w01 et du monocouche Exp01-w22

La figure 5-51 présente les résultats d'imagerie MET pour l'échantillon multicouche. L'image A montre une vue en champ clair de l'échantillon. En partant de la gauche de l'image, on voit d'abord une partie claire qui est l'encre de la préparation par FIB, puis une couche foncée de 169 nm d'épaisseur qui est le multicouche de VO_x . La couche claire à droite du VO_x est le SiO_2 cruthermiquement sur le substrat de silicium qui est la partie foncée de la droite de l'image. On peut immédiatement remarquer que la couche de VO_x n'est pas homogène en épaisseur, mais composé de plusieurs sous-couches. Des zones très pâles à l'intérieur de l'empilement sont alignées avec certaines interfaces des sous-couches et suggèrent une délamination locale entre les couches.

L'image B présente un grossissement du multicouche en champ clair pour une position sur l'échantillon où il n'y a pas de délamination importante. Sur cette image, des lignes bleues soulignent la position théorique des couches métalliques de l'empilement. On voit clairement que

la couche est plus foncée à ces positions, ce qui indique que le métal n'a pas complètement diffusé dans l'oxyde. En plus de la démarcation des couches métalliques, chaque couche oxydée présente une structure inhomogène qui peut être séparée en trois sections. Les premiers nanomètres de l'oxyde semblent amorphes. Identifier la nature amorphe d'un matériau à partir du contraste de phase est délicat puisque l'orientation des grains ou leur superposition peut annuler le contraste. La différence de contraste en épaisseur entre cette sous-couche et la suivante est toutefois bien marquée comme le montrent les images A et B, ce qui suggère effectivement une transition de la microstructure.

L'image haute résolution C montre un grossissement de la première couche d'oxyde et met en évidence que la sous-couche amorphe se cristallise pour former du V_2O_5 quasi monocristallin orienté (001) en plus foncé. Les axes cristallins observés c et b de cette phase y sont identifiés. Rappelons que le MET de l'échantillon Exp02-w13, ayant une épaisseur similaire aux couches oxydées de l'empilement, présentait aussi cette transition d'amorphe à V_2O_5 (001). La sous-couche très orientée V_2O_5 (001) laisse ensuite place à une structure « semi-cristalline » où plusieurs orientations du V_2O_5 ainsi que des dislocations sont visibles. Sur les images à plus faible grossissement (A et B), c'est à l'interface de cette sous-couche et de celle V_2O_5 (001) que les délaminations sont visibles. Encore une fois, cette transition d'une structure très orientée à une structure avec de multiples orientations a déjà été observée au MET pour les échantillons Exp01-w17 et Exp02-w15.

L'image D présente une vue de l'alternance de microstructure pour la couche de VO_x de la surface. La couche de V du centre de l'image correspond à la couche métallique de gauche sur l'image B. La même alternance de microstructure que pour le premier oxyde est observée. Par contre, les transitions entre les sous-couches ne suivent pas exactement des lignes parallèles à cause des délaminations sous-jacentes.

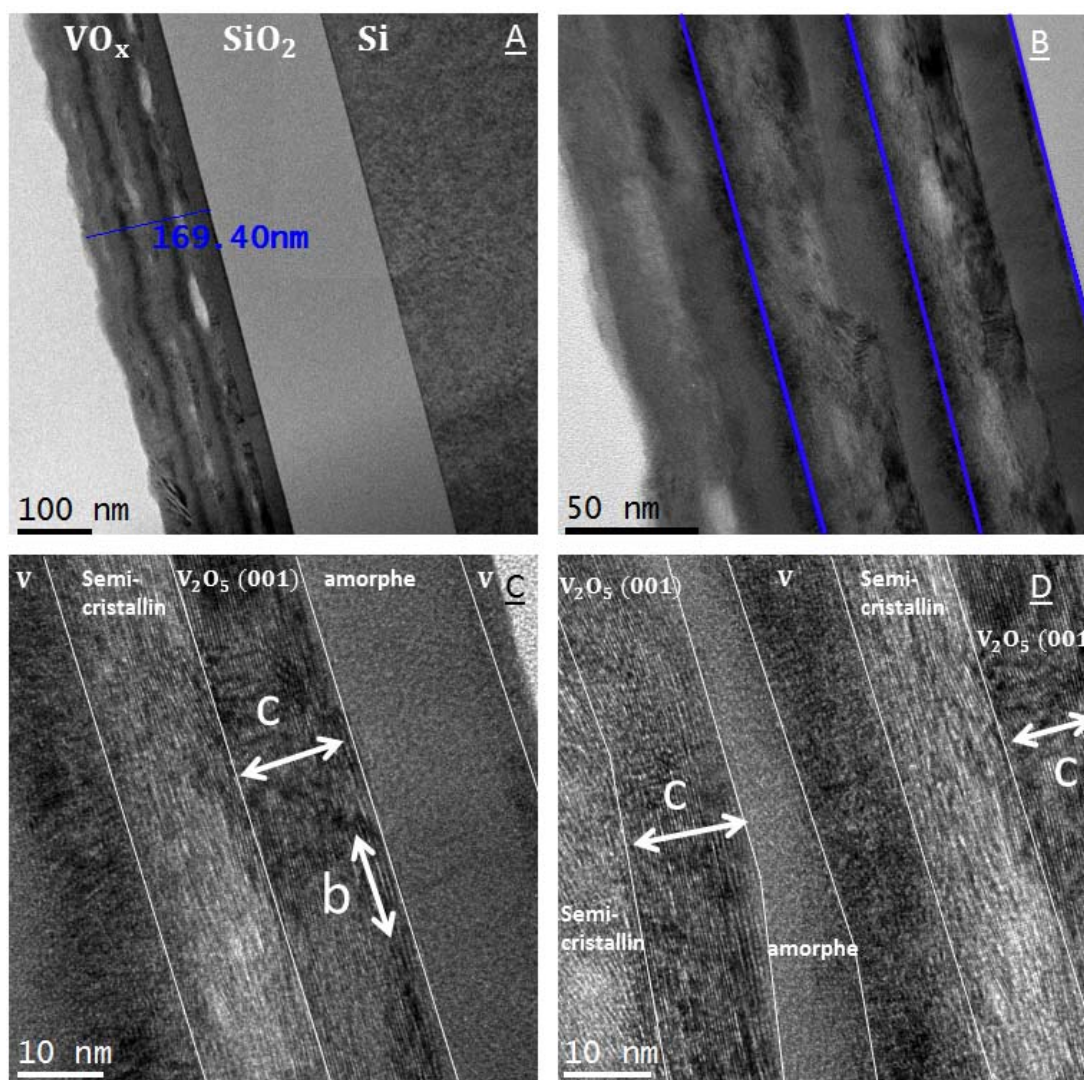


Figure 5-51: Images MET de l'échantillon Exp03-w01 multicouche. A et B : vue de l'empilement complet et mise en évidence de la position des couches métalliques de l'empilement. C : Vue de la transition amorphe- $V_2O_5(001)$ –semi-cristallin pour le premier oxyde. D : Mêmes observations de la transition pour le troisième oxyde.

La figure 5-52 reprend l'image B de la figure 5-51 et met en évidence l'alternance de la structure des sous-couches. Le tableau 5-13 donne l'épaisseur approximative de chacune d'entre elles. Puisque les interfaces de chacune des sous-couches ne sont pas claires sur toute l'image, ces valeurs sont présentées pour donner une idée de l'ordre de grandeur. En partant du substrat, les premières sections sont bien définies. Les interfaces deviennent plus diffuses pour les dernières couches. La partie cristalline du dernier oxyde est à peine visible. Ce résultat suggère une évolution des conditions surface au cours du dépôt. Il pourrait s'agir d'une augmentation de la

température locale ou d'une diminution de la planéité de la surface due à l'accumulation des rugosités des couches inférieures. L'épaisseur d'une même couche sur la longueur de l'échantillon imagé semble rester relativement constante à quelques nanomètres près. Cette observation suggère que les délaminations sont créées après le dépôt et non pendant la croissance.

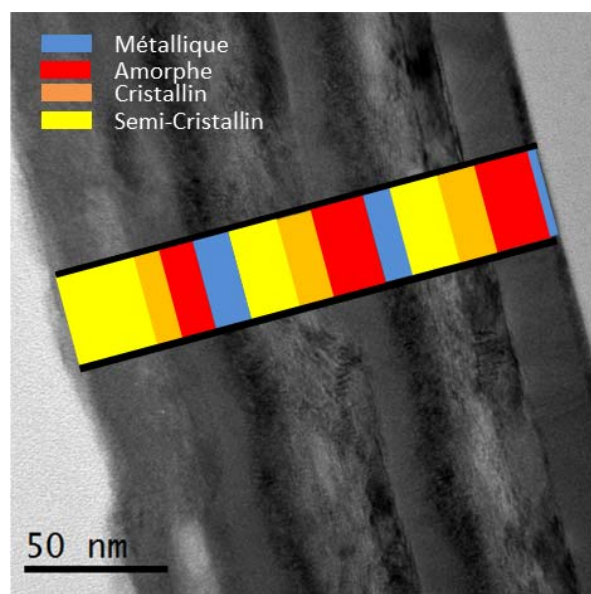


Figure 5-52: Schématisation des couches de l'empilement sur une image MET

Tableau 5-13: Structure et épaisseur des couches de l'empilement en commençant au substrat

Numéro	Structure	Épaisseur (nm)
1	V	3.5
2	Amorphe	21.6
3	V ₂ O ₅ (001)	13.5
4	Semi-cristallin	15.0
5	V	9.1
6	Amorphe	15.7
7	V ₂ O ₅ (001)	10.0
8	Semi-cristallin	19.7
9	V	12.3
10	Amorphe	14.8
11	V ₂ O ₅ (001)	7.0
12	Semi-cristallin	18.8

La mesure RBS présentée à la figure 5-53 permet de voir l'hétérogénéité de la stoechiométrie sur l'épaisseur de l'empilement. Les protubérances sur la bosse du vanadium sont causées par la présence des couches métalliques. L'empilement utilisé pour la modélisation est décrit dans le tableau 5-14. Ce modèle assume que les couches oxydées ont une stoechiométrie et une densité uniformes. La stoechiométrie de chacune des sous-couches du VO_x identifiées par les images MET n'est pas connue. On sait par contre que la densité est plus faible pour les phases amorphes. Les expériences 1 et 2 ont montré que les échantillons monocouches comportaient eux aussi des sous-couches de différentes microstructures en fonction de l'épaisseur. Puisque les mesures RBS faites sur l'expérience 1 ne montraient pas de variation de la composition en fonction de l'épaisseur pour la couche de VO_x , il est raisonnable d'assumer que le pourcentage d'oxygène des oxydes de l'empilement est lui aussi homogène et égale 71%, soit celui du V_2O_5 identifié par XRD. Les vides, qui ne sont pas uniformes à travers la surface de l'échantillon, ne sont pas non plus considérés dans le modèle. Il est aussi possible d'ajouter un facteur de rugosité dans la simulation des couches, cependant devant la complexité de l'empilement, ce facteur ne semblait pas bien reproduire la situation puisque l'ajustement de la courbe simulée ne s'en trouvait pas amélioré.

Excepté pour les basses énergies où la canalisation dans le substrat de silicium est importante, la simulation et la courbe expérimentale concordent assez bien sur la figure 5-53. Cela donne un bon indice que les sous-couches amorphes, cristallines et semi-cristallines sont de composition semblable. L'interdiffusion des couches et une possible réduction de la surface sont les principales sources d'erreurs.

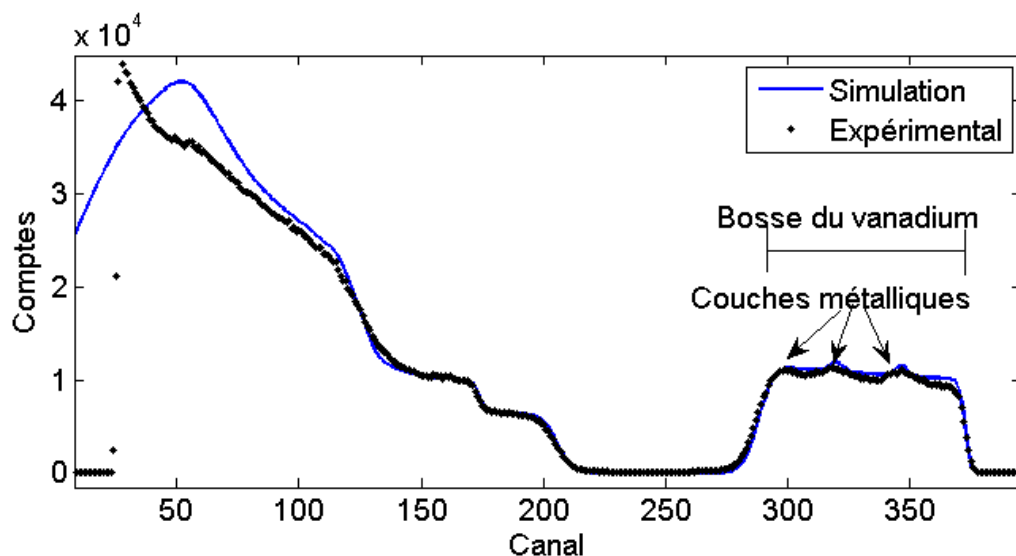


Figure 5-53: Courbes expérimentales et simulées de RBS pour l'échantillon multicouches

Tableau 5-14: Composition et densité des couches pour la simulation RBS

Couche	O	V	« Densité » (1×10^{15} atomes /cm ²)
1	0.0	1.0	5
2	0.3	0.7	420
3	0.0	1.0	5
4	0.3	0.7	375
5	0.0	1.0	5
6	0.3	0.7	375

5.3.2 Après recuit

Des échantillons provenant de l'empilement ainsi que de la monocouche Exp01-w22 ont été recuits sous vide à 400°C durant deux heures. La comparaison des mesures XRD pour chacun de ces échantillons indique que le recuit a un effet important sur la microstructure dans les deux cas. Les courbes XRD du multicouche de la figure 5-54 montrent la disparition des pics (001) et (002) du V_2O_5 à 20.25 et 41.28°. L'empilement est devenu soit complètement amorphe, soit très orienté, ou alors composé de cristaux trop petits pour diffracter. Tous les pics visibles après recuit appartiennent au porte-échantillon et au substrat de silicium.

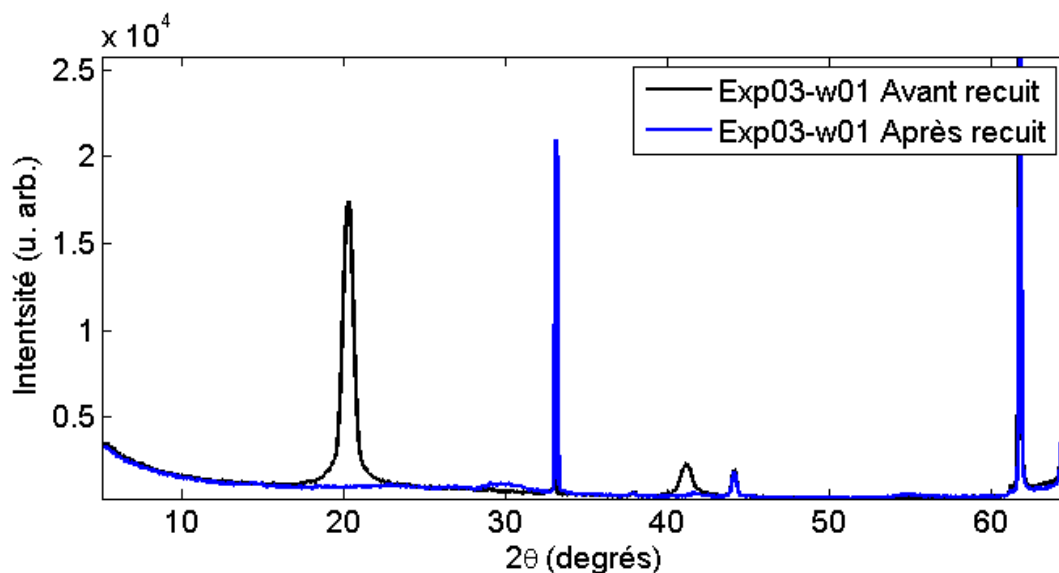


Figure 5-54: XRD de l'empilement Exp03-w10 avant et après le recuit

Pour la monocouche, la figure 5-55 montre que les pics du V_2O_5 des grains (200) et (001) disparaissent complètement pour laisser place à trois pics doubles aux alentours de 15° , 30° et 45° . La figure 5-56 met en évidence que ces pics doubles correspondent au $VO_2(B)$. Les pics les plus intenses sont ceux équivalents au plan (001) de cette phase. Les doublons appartiennent à des grains qui ne sont pas exactement équivalents : (200), $(\bar{4}01)$ et $(\bar{5}11)$, mais tout de même similaires dans leur orientation.

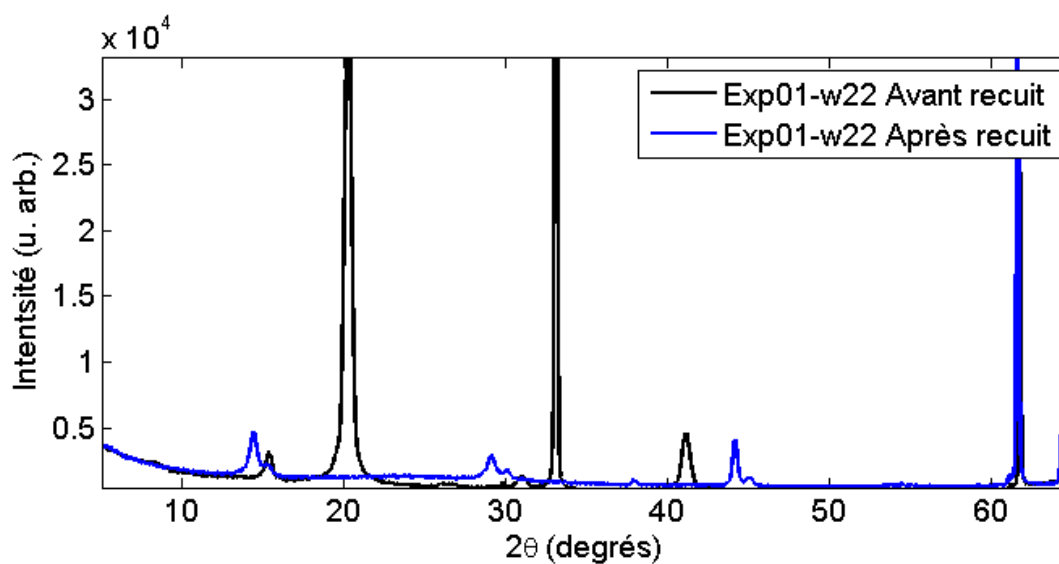


Figure 5-55: XRD de l'échantillon Exp01-w22 avant et après recuit

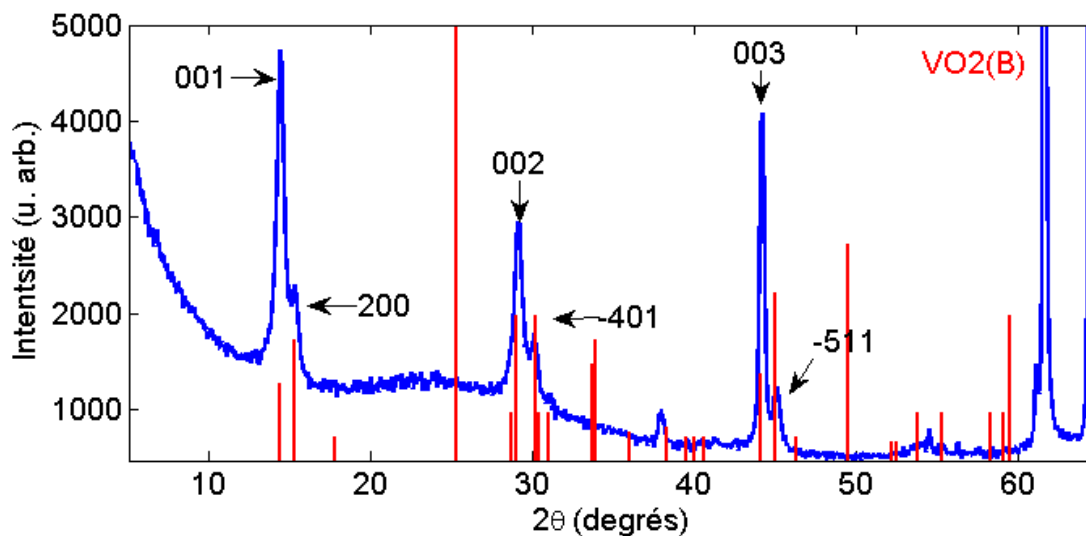


Figure 5-56: XRD de l'échantillon Exp01-w22 et identification du **VO₂ (B)**

Le tableau 5-15 présente l'évolution des propriétés électriques avant et après le recuit pour ces deux échantillons. Une importante chute de la résistance de feuille est mesurée dans les deux cas. La résistivité du multicouche après recuit baisse à $1.4 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$, seulement deux ordres de grandeur au-dessus de la résistivité du vanadium métallique de $2 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$. Son TCR chute cependant dramatiquement le rendant inutile pour les applications bolométriques. La monocouche subit une chute de résistivité moins drastique et voit son TCR augmenté au-delà de la valeur du multicouche avant recuit. Les causes de ces changements de propriétés seront abordées dans la section d'analyse, mais la complexité de la microstructure rend l'interprétation des mesures électriques délicate.

Tableau 5-15: Propriétés électriques avant et après recuit

ID	Structure	Recuit	Thk MET (nm)	Thk n&k (nm)	Résistance de feuille (k Ω /□)	Résistivité (Ωm)	TCR (-%/K)
Exp03-w10	Multicouche	Avant	169.4	171	249.2	0.04	1.59
		Après	-	-	0.8	1.4×10^{-5}	0.08
Exp01-w22	Monocouche	Avant	-	290	407.7	0.12	0.44
		Après	-	-	2.9	8.3×10^{-4}	1.74

CHAPITRE 6 ANALYSE

Dans un premier temps, cette section utilise les résultats expérimentaux obtenus pour expliquer l'effet des paramètres de dépôt sur la microstructure. Les impacts de l'état d'oxydation, de la pulsation et de l'épaisseur seront d'abord discutés indépendamment. Puisque la polarisation du substrat, la température et l'épaisseur sont interreliées, une section séparée considère ces paramètres et propose un mécanisme de croissance des couches déposées avec polarisation. Par la suite, les liens pouvant être faits entre la résistivité des couches et leur microstructure sont détaillés dans la section 6.5. On en conclue que dans les couches de V_2O_5 , l'orientation (001) diminue la résistivité. Pour tous les échantillons, les joints de grains jouent un rôle majeur dans l'augmentation de la résistance de feuille.

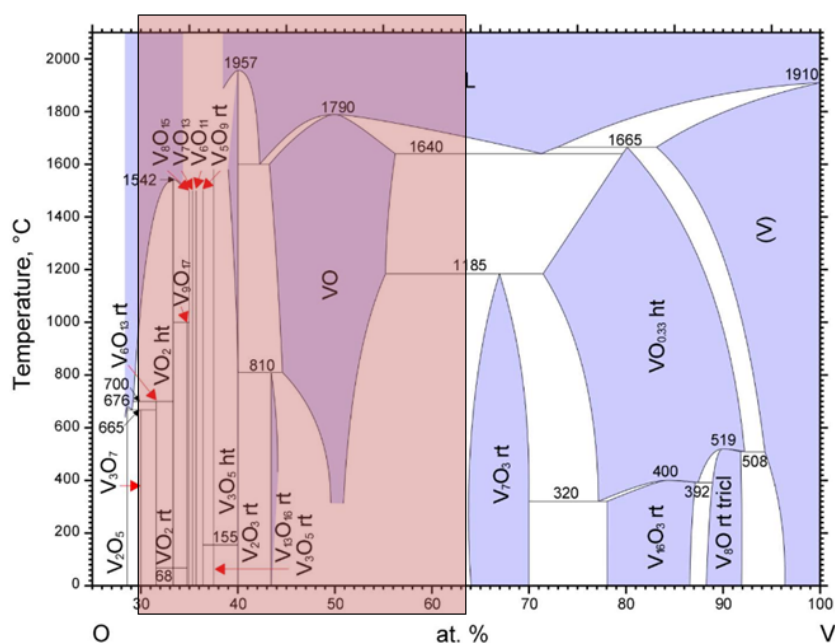
Les sections 6.6 et 6.7 expliquent finalement les résultats du multicouche et du recuit. Les résultats concernant ceux-ci, bien qu'intéressants au point de vue des propriétés, sont trop partiels pour pouvoir en tirer des conclusions robustes. Des hypothèses sont tout de même postulées afin d'expliquer la baisse considérable des résistances mesurées.

6.1 Effet du débit d'oxygène sur la microstructure

La première observation à faire est qu'une partie du diagramme de phase de l'oxyde de vanadium n'a pas été observée par les méthodes de caractérisation (figure 6-1). En mode empoisonné, la phase la plus réduite observée est le V_3O_7 tandis qu'en mode métallique la phase la plus oxydée est le V_7O_3 . Le V_7O_3 pouvant accommoder jusqu'à 6% d'oxygène de plus que sa stœchiométrie, les phases ayant des stœchiométries de 36 à 70% n'ont pas été observées par diffraction des rayons X. Puisque les couches métalliques sont trop conductrices et celles oxydées trop résistives, les compositions d'intérêts pour les applications bolométriques se trouvent malencontreusement dans une région inaccessible avec les présentes conditions de dépôt. De nombreux groupes de recherche arrivent à déposer des VO_x de cette région. Cependant, le contexte industriel ne nous permet pas d'utiliser un procédé trop près du régime de transition de l'empoisonnement de la cible. L'instabilité temporelle et la non-uniformité spatiale de ces conditions font en sorte que la production à grande échelle de ces VO_x ne serait pas possible. Il s'agit probablement de la raison pour laquelle, bien que de nombreuses études académiques rapportent des VO_x aux résistances et TCR prometteurs, l'industrie n'ait toujours pas trouvé la

solution adaptée à ses besoin. Un dernier facteur pouvant expliquer ce cul-de-sac est que la géométrie du système de dépôt utilisé est différente de celles généralement retrouvées dans le milieu académique. Le système de dépôt de Teledyne DALSA comporte une cible de 36 cm de diamètre et utilise des substrats de 200 mm de diamètre, alors que les dépôts universitaires sont généralement faits sur de plus petits échantillons. De plus, la distance entre la cible et le substrat peut avoir un impact sur la dynamique du dépôt. Les espèces éjectées devant traverser une distance plus grande que leur libre parcours moyen interagiront avec le plasma et n'auront pas la même énergie. Par exemple, le groupe de Pennsylvania State University utilise un système ayant une séparation entre la cible et le substrat de 25 cm alors qu'elle est d'environ 10 cm dans le système de Teledyne DALSA. La plupart des articles ne citent pas ce paramètre, ce qui rend la comparaison générale impossible

Puisque les couches métalliques sont beaucoup trop conductrices pour rencontrer la cible de résistance des bolomètres, les résultats de ces échantillons ne seront pas analysés plus en profondeur. Cependant, comprendre la croissance des couches oxydées, même si elles sont trop résistives, peut nous permettre d'envisager des modifications à leur microstructure, des traitements post-dépôt et de comprendre les empilements multicouches. Les résultats concernant ces couches seront donc analysés en détail. La variation du débit d'oxygène a été étudiée dans l'expérience 1. Les données des différentes séries sont comparées dans les sections suivantes.



6.1.1 Orientation du V_2O_5

Le changement de l'orientation préférentielle du V_2O_5 mesuré par XRD en fonction du débit d'oxygène est expliqué par une variation du taux dépôt. Sur la figure 6-2, on voit l'épaisseur et le ratio des orientations principales du V_2O_5 en fonction du débit d'oxygène pour tous les échantillons de l'expérience 1. Pour les deux graphiques, les quatre séries suivent la même tendance, indiquant que la polarisation et la pulsation ont peu d'impact sur l'orientation du V_2O_5 et sur l'épaisseur de la couche. L'épaisseur diminue en fonction du débit d'oxygène. Il s'agit de la tendance attendue puisque l'augmentation du débit d'oxygène entraîne une baisse du taux de dépôt causée par l'empoisonnement de la cible.

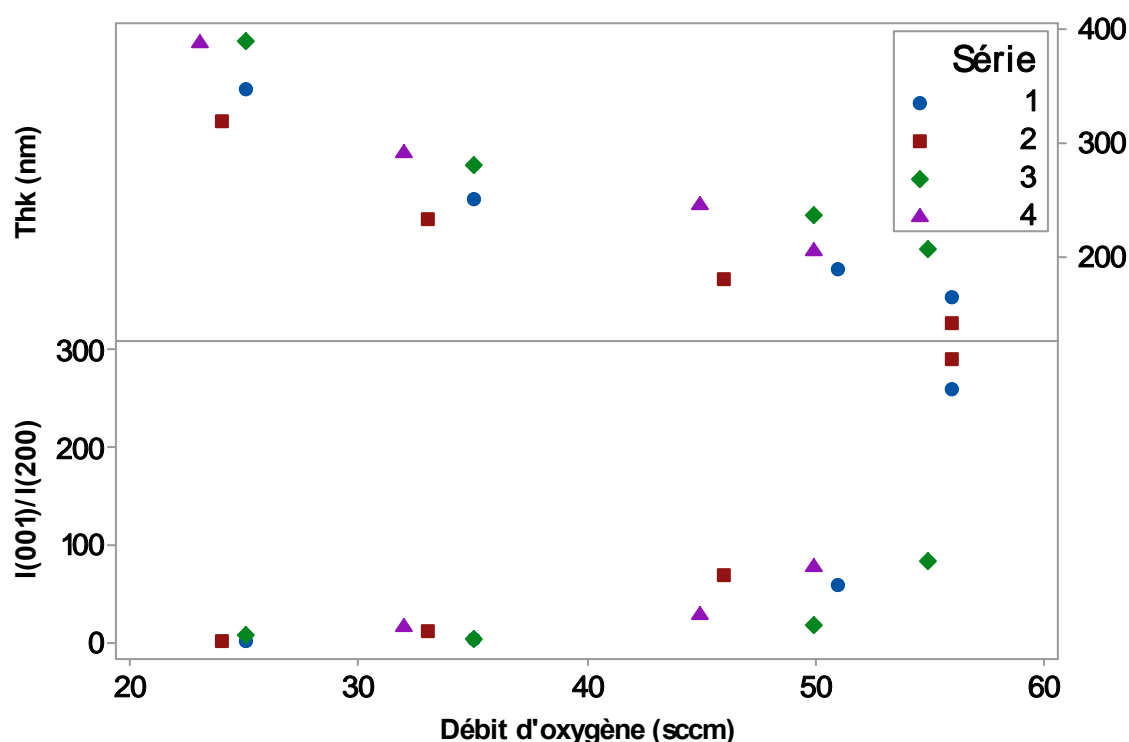


Figure 6-2: Épaisseur n&k et ratio $I(001)/I(200)$ en fonction du débit d'oxygène de l'expérience 1

L'augmentation du débit d'oxygène oriente les grains selon le plan (001) du V_2O_5 comme le présente le graphique du bas de la figure 6-2. D'après Harper [55], les sources d'énergie régissant la microstructure d'une même phase proviennent des joints de grains, des interfaces, des surfaces, des contraintes et de la dynamique de solidification. L'orientation (001) du V_2O_5 possède la plus basse énergie libre de surface [56]. En réduisant le taux de dépôt, l'augmentation du débit d'oxygène réduit la fréquence d'arrivée des atomes sur le substrat. Cela laisse plus de temps aux

atomes adsorbés de diffuser et de se joindre aux grains existants. La croissance des couches oxydées devrait donc ressembler plus à une croissance 2D palier par palier. La largeur latérale de grains déterminée par XRD augmente en effet avec le débit d'oxygène (tableau 5-2). Les images MET de la série 1 de l'expérience 1 (figures 5-10 et 5-13) montrent également une structure des grains plus compacte et colonnaire pour l'échantillon oxydé Exp01-w03. De plus, les images AFM pour les séries 1 et 2 (figures 5-3 et 5-19) montrent qu'un grand débit d'oxygène entraîne la formation d'une matrice qui entoure les nano-bâtonnets. Aussi, la densité augmente avec le débit d'oxygène (tableau-résumé 5-2). Cela peut être attribué au resserrement des joints de grains vu en MET pour les couches déposées sans polarisation, mais cette hypothèse n'a pas été évaluée de façon quantitative. Pour les couches des séries 1 et 2, toutes ces observations supportent l'hypothèse de l'augmentation du temps de diffusion des adatoms sur le substrat.

Noter cependant que les séries 3 et 4 de l'expérience 1 comportant une polarisation du substrat de -500 V n'ont pas cette tendance à former une matrice pour les couches plus oxydées. La dynamique de croissance avec polarisation est cependant très différente comme l'explique la section 6.4.

Pour ce qui est de l'orientation des grains (001) par rapport à l'axe de croissance, le dédoublement du pic des courbes ω en figure 5-8 ne peut être dû au stress puisque le doublon disparaît pour les échantillons les plus contraints. À partir des images MET de l'échantillon Exp01-w05 (figure 5-10), on peut cependant déduire que nombreuses de orientations cristallines sont en compétition lors de la croissance pour les couches moins oxydées.

6.1.2 Pourcentage d'oxygène de la couche

Les données expérimentales ne sont pas assez corrélées pour affirmer avec certitude la présence d'un gradient de composition d'oxygène des couches avec la variation de l'état d'oxydation du dépôt. Les paragraphes suivants mettent en perspectives les données obtenues par RBS et XPS.

Les pourcentages d'oxygène des couches des quatre séries de l'expérience 1 sont tracés en fonction du débit d'oxygène à la figure 6-3. Les mesures effectuées à plusieurs reprises sur un même échantillon ont permis d'identifier une incertitude de 3% sur les pourcentages d'oxygène. Malgré cette grande incertitude, on espérait tout de même pouvoir identifier les tendances en fonction du débit d'oxygène du dépôt.

Pour la série 1, la tendance semble valide puisque le pourcentage passe de 68% à 71% avec l'augmentation du débit d'oxygène. La série 4 montre environ la même tendance, mais le pourcentage d'oxygène descend toutefois jusqu'à 65%, une valeur inférieure à la composition de 66.7% de la phase VO_2 . Les couches les moins oxydées de cette série comportent du V_3O_7 , dont le pourcentage d'oxygène de 70% ne peut toutefois expliquer la valeur de 65% mesurée. Les valeurs obtenues pour les séries 2 et 3 sont plus élevées que celle de 71.4% du V_2O_5 . Ces deux séries ont été mesurées dans une même séquence expérimentale, ce qui peut expliquer la différence de résultats par rapport aux séries 1 et 4. On conclue donc que les mesures RBS n'offrent pas la résolution suffisante pour identifier sans ambiguïté la variation de composition des couches déposées.

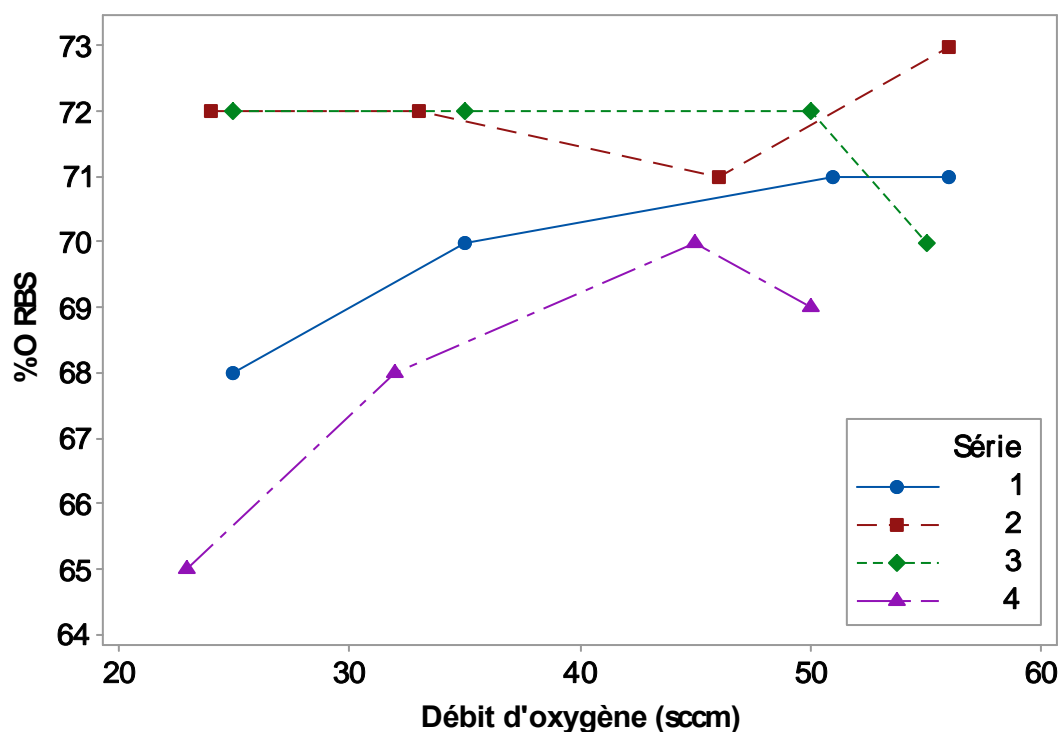


Figure 6-3: Pourcentage d'oxygène par RBS en fonction du débit d'oxygène pour l'expérience 1

Les mesures XPS de la série 1 donnent le même pourcentage d'oxygène trop bas de 63% pour Exp01-w05 et Exp01-w03. Comme discuté dans la section des incertitudes de la méthode, cette valeur peut cependant être fortement biaisée pour des couches texturées comme celles-ci, d'autant plus que l'environnement électronique de surface est différent de celui du massif. De

façon générale, la littérature existante utilise le XPS pour comparer le ratio des valences V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} plutôt que pour obtenir un pourcentage de composition [57]–[59].

Pour résumer, ni le RBS ni le XPS ne donnent une caractérisation suffisamment précise de la composition des échantillons de ce projet. Des mesures d'*elastic recoil detection time of flight* (ERD-TOF) ont aussi été réalisées dans le cadre de ce projet et donnent une meilleure précision. Cependant, puisque le coût et la durée de ces mesures sont considérables, un nombre très restreint d'échantillons a été analysé rendant l'analyse comparative de l'influence des paramètres de dépôts impossible. Pour cette raison, les résultats ne sont pas présentés dans ce mémoire.

6.2 Effet de la pulsation sur la microstructure

Lorsque la tension à la cible est modulée par une pulsation de 75 kHz avec un temps de décharge de 4 μ s, la cible n'est bombardée que 69% du temps. La période de décharge permet à la cible de s'oxyder. Le débit d'oxygène nécessaire pour entraîner la cassure d'oxydation de la cible passe de 47 à 42 sccm.

Le tableau-résumé 5-1 de l'expérience 1 est utilisé pour analyser l'impact de la pulsation. Entre les séries 1 et 2, les propriétés des couches sont très semblables. Seul le ratio $I(001)/I(200)$ augmente légèrement. En théorie, puisque la cible se fait décharger par la pulsation, les ions la bombardant devraient être moins repoussés par le champ électrique causé par l'accumulation d'électrons sur celle-ci. Par conséquent, l'énergie des ions avant la collision devrait être plus grande, ce qui résulte en une plus grande énergie des espèces éjectées de la cible. L'absence de différence entre les propriétés de ces deux séries s'explique peut-être par l'annulation de l'auto-polarisation de -100 V avec la pulsation. La polarisation du substrat pouvant augmenter l'énergie des adatoms comme discuté à la section 6.4.1, il est envisageable que les effets de l'auto-polarisation et de la pulsation se contrebalancent.

Lorsque la polarisation du substrat est fixée, la pulsation a un effet marqué sur les couches comme le montrent l'ensemble des propriétés mesurées pour les séries 3 et 4 du même tableau. Une augmentation de la proportion de V_3O_7 est causée par une hausse de l'énergie des adatoms ou du taux de dépôt, comme expliqué plus en détail dans les sections 6.4.2.1 et 6.4.2.2. Puisqu'il n'y a pas de hausse du taux de dépôt d'après le tableau-résumé 5-1, une hausse de l'énergie des adatoms est l'effet proposé pour la pulsation.

6.3 Effet de l'épaisseur sur l'orientation cristalline

Une transition de l'orientation préférentielle du V_2O_5 par pulvérisation réactive en fonction de l'épaisseur a déjà été observée indépendamment par Singh et Shanak [56], [60]. Ces articles rapportent une orientation (001) pour des couches plus minces que 150 nm et (200) par la suite. L'argument soutenu par Singh pour expliquer cette transition est que l'orientation (001) possède la plus basse énergie de surface, mais qu'après une certaine épaisseur, ce sont les grains (200) qui sont dominants et permettent une relaxation de la couche. Cette tendance est en effet observée dans la figure 6-4 qui présente le ratio $I(001)/I(200)$ en fonction de l'épaisseur pour l'expérience 1. La figure 6-5 montre la contrainte en fonction de l'épaisseur pour les mêmes échantillons. La contrainte augmente d'abord en fonction de l'épaisseur, puis se stabilise après 250 nm. Il s'agit de l'épaisseur approximative à partir de laquelle l'orientation (001) n'est plus dominante sur la figure 6-4. Dans les deux cas, des tendances claires se démarquent et sont indépendantes de la série.

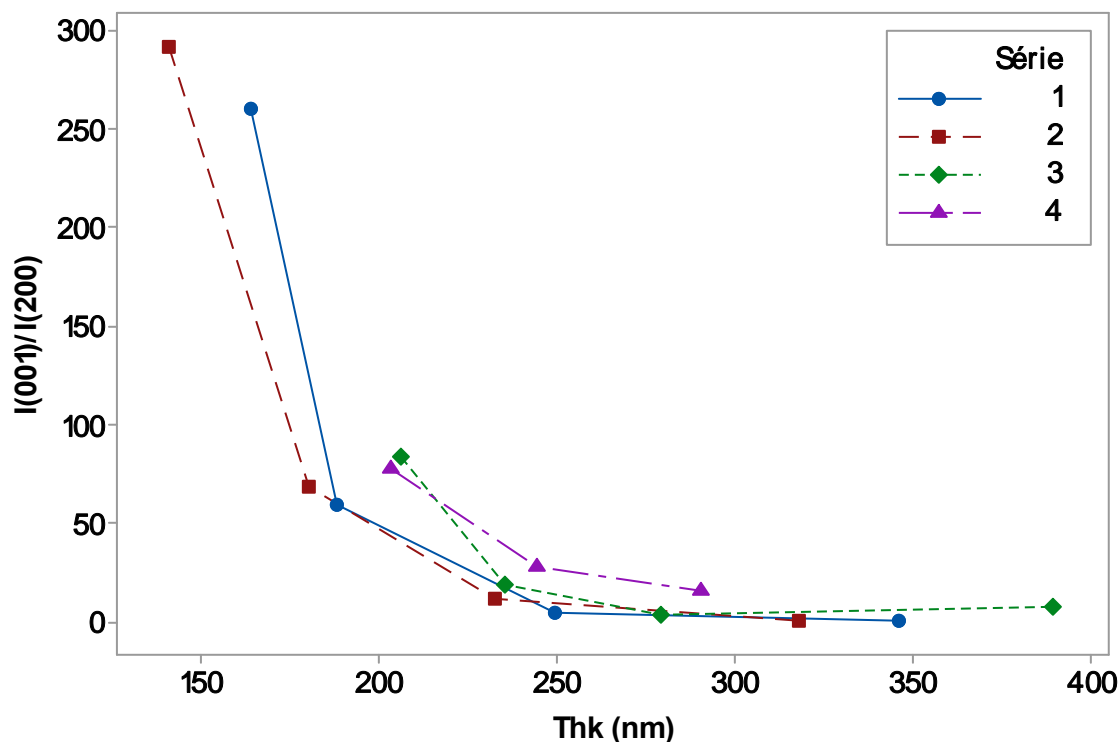


Figure 6-4: Ratio $I(001)/I(200)$ en fonction de l'épaisseur pour l'expérience 1

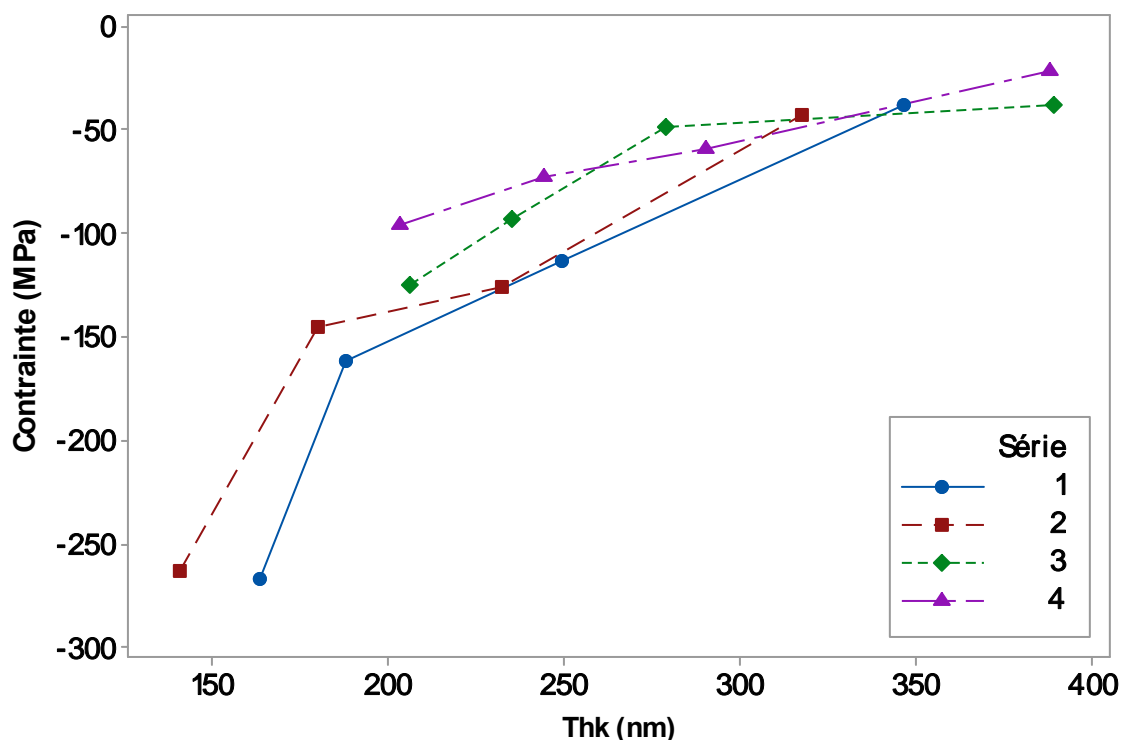


Figure 6-5: Contrainte en fonction de l'épaisseur pour l'expérience 1

Cependant, aucune des deux références citant ce phénomène n'a pris la peine de faire des images MET en épaisseur comme celles réalisées dans ce projet. La microstructure de leurs échantillons en fonction de l'épaisseur est par conséquent inconnue.

Les mesures MET réalisées sur quatre échantillons monocouches dans ce projet montrent un mécanisme de croissance en fonction de l'épaisseur complexe, fortement dépendant de la polarisation du substrat et ne pouvant être expliqué seulement par l'augmentation de la contrainte avec l'épaisseur. L'expérience 2 met aussi en lumière la présence d'une phase amorphe dans le processus de croissance en fonction de l'épaisseur. La cristallisation de cette phase ne peut être due à l'hypothèse de la contrainte puisque les couches amorphes sont relaxées. Les variations de la microstructure et des orientations cristallines en fonction de l'épaisseur sont décrites dans la section suivante qui regroupe tous les résultats pour proposer un mécanisme de croissance des couches avec polarisation du substrat.

6.4 Croissance d'oxyde de vanadium avec polarisation du substrat

Les images MET des couches avec une auto-polarisation de -100 V de Exp01-w05 et Exp01-w03 montrent des structures plutôt uniformes à travers l'épaisseur (figure 5-10 et 5-13). Cependant, pour les échantillons avec une polarisation de -500 V, des démarcations claires en fonction de l'épaisseur sont observées. Les résultats des trois expériences permettent de proposer un mécanisme de croissance en six étapes pour ces couches. Les effets couplés de la polarisation du substrat, de la température, de la puissance et de l'épaisseur seront tout d'abord discutés.

6.4.1 Effet du bombardement ionique sur la structure

La première observation importante par rapport à la polarisation du substrat est qu'elle mène à une augmentation de l'épaisseur des couches et à une diminution de la densité comme montré à la figure 6-6 et au tableau-résumé 5-1 pour l'expérience 1. Pour cet ordre de grandeur de tension de polarisation, le matériau de la couche est généralement repulvérisé. Une diminution de l'épaisseur et une densification devraient être observées[61].

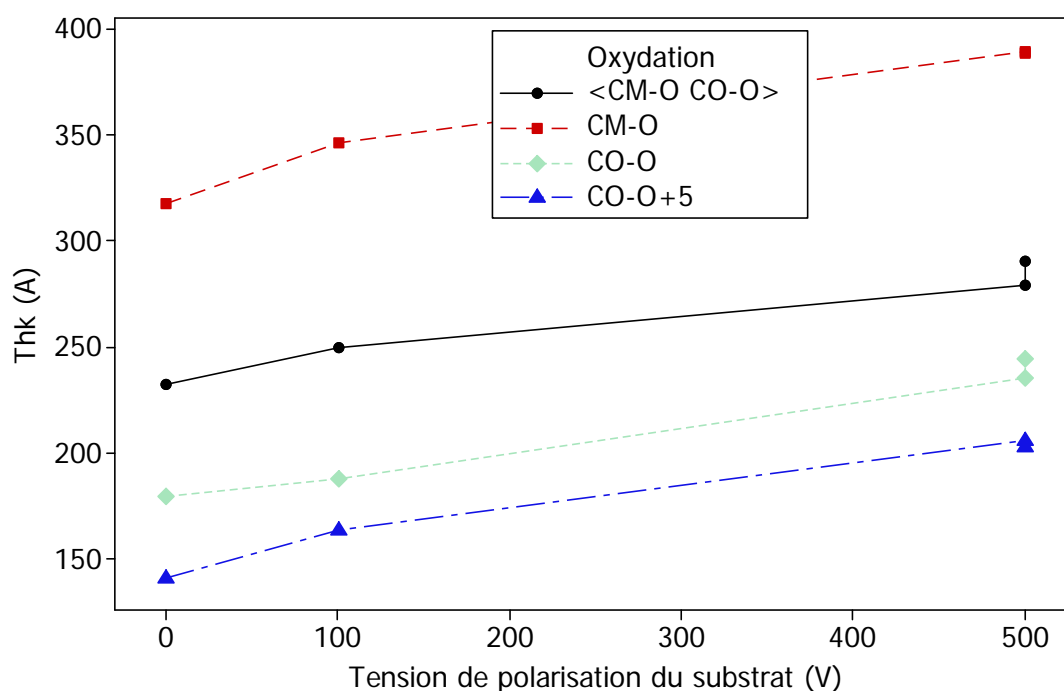


Figure 6-6: Épaisseur déposée en fonction de la tension de polarisation pour l'expérience 1

Les explications suivantes sont données pour expliquer les tendances inverses qui sont observées :

- 1- Augmentation de la proportion de vide dans la couche (porosité), ce qui augmente l'épaisseur totale et diminue la densité. La polarisation du substrat entraîne la délamination et une augmentation de la rugosité. En mesurant la proportion de vide dans les couches, et avec la densité du V_2O_5 de 3.36 g/cm^3 , on peut estimer une densité totale de 3.00 g/cm^3 . Cette hypothèse ne parvient donc pas à expliquer la diminution de la densité autour de 2.6 g/cm^3 .
- 2- Présence d'une phase amorphe dans la couche. Des phases présentées dans la revue de littérature, seul le V_2O_5 amorphe a une densité plus faible. Pour arriver à une densité de 2.6 g/cm^3 , il faudrait que la couche contienne 88% d'amorphe. Cela semble peu réaliste pour ces couches épaisses à la lumière des autres résultats.
- 3- Mauvaise simulation n&k. Cette option est l'hypothèse la plus envisageable, surtout en comparant dans le tableau 6-1 les valeurs d'épaisseurs de la simulation n&k avec celles réelles mesurées par MET. De plus, la densité est calculée à partir d'une pesée et de la mesure d'épaisseur n&k. Une épaisseur surestimée mène donc à une plus faible densité.

Tableau 6-1: Comparaison des épaisseurs de par n&k et MET de l'expérience 1

	Exp01-w05	Exp01-w03	Exp01-w17	Exp02-w13	Exp02-w15
Épaisseur n&k (nm)	347	164	389	46	680
Épaisseur MET (nm)	315	157	338	54	630
Différence	10%	4%	15%	-15%	7%

Il est donc assumé que, dans la précision des mesures n&k disponibles, l'épaisseur et la densité des couches restent approximativement constantes avec l'augmentation de la tension de polarisation. Chose certaine, le matériau de la couche n'est pas repulvérisé. À partir de cela, il est possible de postuler une hypothèse par rapport à l'impact de la polarisation du substrat sur la croissance de la couche :

- 1- À -500V, le bombardement déplace les atomes de la couche lors des collisions sans les désorber.

Supportant cette affirmation, les couches de V_2O_5 déposées en pulvérisation réactive à 300°C par Miyazaki ont une structure cristalline sans polarisation et amorphe lorsqu'une tension de -100 V est appliquée[58]. Encore une fois cependant, la caractérisation de cet auteur n'est pas sensible aux transitions de microstructure sur l'épaisseur et ne rend qu'un portrait partiel de la situation.

De façon générale, la polarisation du substrat est une manière facile de modifier les propriétés des couches déposées. Pour cette raison, ce paramètre est fréquemment utilisé dans la littérature et l'industrie, même si les phénomènes physiques responsables de l'altération des propriétés sont souvent inconnus [61]. La polarisation est aussi reconnue pour implanter des ions dans la couche. Cependant, aucune présence d'argon n'a été observée par RBS. La polarisation peut également influencer la cinétique de surface en pulvérisant certaines espèces de façon préférentielle. On pourrait par exemple imaginer que le ratio O/V à la surface soit modifié par la repulvérisation d'un des deux éléments. Bien que possibles, ces hypothèses plus difficiles à confirmer ont été délaissées au profit de celles mentionnées ci-haut.

6.4.2 Couches avec polarisation du substrat : Relation entre la température, la puissance et l'épaisseur

Du tableau-résumé 5-2, on peut premièrement constater que les couches plus épaisses et déposées à haute température contiennent davantage d'orientations cristallographiques visibles en XRD (N_{tot}). La figure 6-7 illustre la variation de N_{tot} en fonction de ces deux paramètres. Il convient de souligner que ces fits de surface ont été faits à partir des matrices expérimentales 3X3 de l'expérience 2 et servent à bien imaginer les tendances plutôt que les variations locales. Les points expérimentaux mesurés sont identifiés sur l'image.

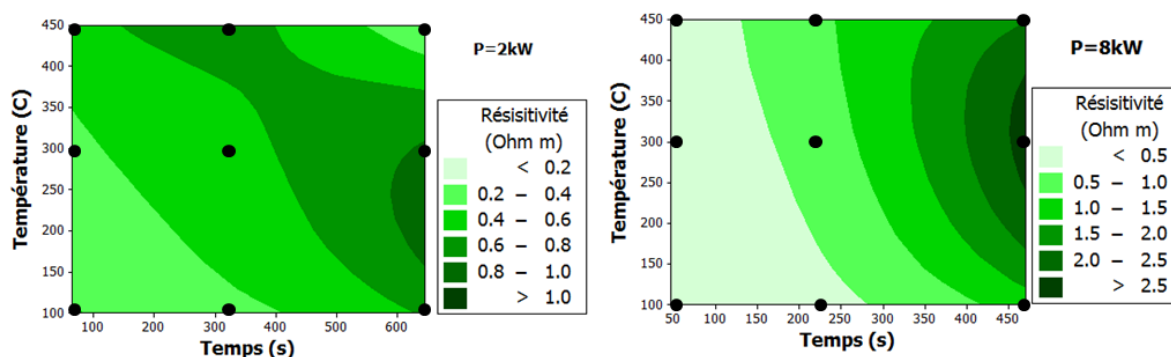
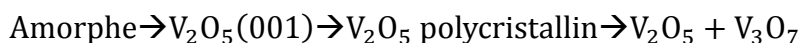


Figure 6-7: Nombre d'orientations cristallines observées en XRD en fonction du temps et de la température pour l'expérience 2

Toujours en étudiant le tableau-résumé 5-2, on remarque que l'augmentation indépendante de la température et du temps de dépôt entraîne les transitions de microstructure suivantes :



6.4.2.1 Température

Beke et Meng reportent des couches amorphes à « basse » température, de V_2O_5 (001) à température « intermédiaire » et de V_2O_5 polycristallin à « haute » température [3], [62]. Ces résultats correspondent aux résultats XRD présentés ci-dessus. Compte tenu que la température au substrat augmente l'énergie des adatoms, l'impact semble se séparer en deux régimes différents.

- 1- À basse température, une augmentation de celle-ci favorise la diffusion vers les grains déjà existants. (Germination du V_2O_5 (001)).
- 2- À haute température, l'augmentation permet la création de grains plus coûteux énergétiquement (Germination du V_2O_5 polycristallin et de V_3O_7).

Il est nécessaire de vérifier si les résultats sont consistants avec l'explication de la polarisation du substrat et des orientations cristallines. La figure 6-8 présente le ratio $I(001)/I(200)$ en fonction de la tension de polarisation négative appliquée dans l'expérience 1. Si la polarisation du substrat a l'effet de désorganiser les atomes de la couche, le ratio $I(001)/I(200)$ devrait diminuer, comme observé ci-dessous. Si cependant la polarisation augmentait la température de la couche, on pourrait s'attendre à n'importe lequel des deux comportements en température décrit ci-dessus.

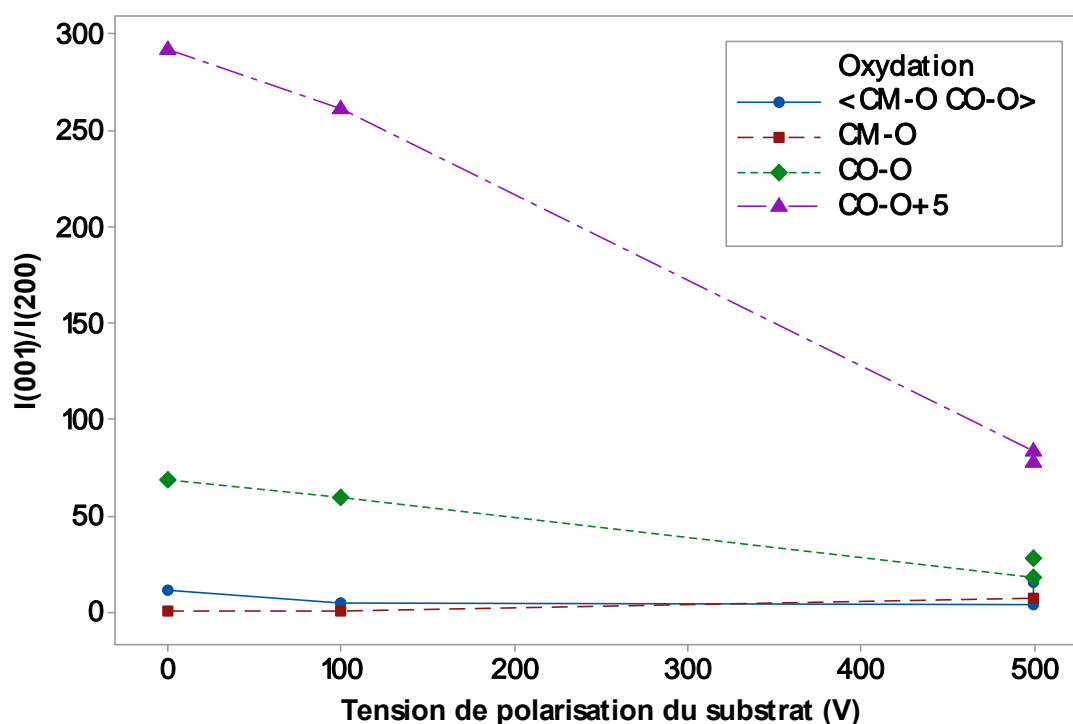


Figure 6-8: Ratio $I(001)/I(200)$ en fonction de la tension de polarisation pour l'expérience 1

6.4.2.2 Puissance

La puissance du plasma fixée augmente le nombre et l'énergie des ions d'argon bombardant la cible. Un plus grand flux d'atomes de vanadium devrait par conséquent être éjecté de celle-ci. Avec des taux de dépôt moyens de 12.8 \AA/s pour 8 kW et de 3.5 \AA/s pour 2 kW à l'expérience 2, on peut considérer que celui-ci varie linéairement avec la puissance. Comme discuté dans la section 6.1.1, une augmentation du taux de dépôt limite le temps qu'ont les adatoms pour diffuser sur la surface puisqu'ils se lient rapidement avec les nouveaux atomes incidents. Un plus grand nombre d'orientations cristallines différentes devrait par conséquent être visible. C'est d'ailleurs le cas d'après le tableau-résumé 5-2 de l'expérience 2.

D'un autre côté, l'augmentation de l'énergie des ions du plasma de même que celle des atomes éjectés de la cible devrait résulter en une augmentation de la température des adatoms sur le substrat. Ceux-ci devraient donc diffuser davantage. Comme le comportement inverse est observé, on assume que cet effet est négligeable par rapport à l'augmentation du taux de dépôt. La formation du V_3O_7 en est la preuve. À 8 kW, la germination de V_3O_7 a lieu à partir de 300°C , alors qu'elle est absente même à 450°C pour les couches déposées à 2 kW. Puisqu'il est peu probable que la puissance augmente la température du substrat de plus de 150°C , l'effet dominant de la puissance sur la microstructure est relié au taux de dépôt. De plus, la création de V_3O_7 n'est par conséquent pas seulement dépendante de la température, mais aussi de la cinétique d'adsorption des atomes sur la surface.

6.4.3 Mécanisme de croissance

On peut maintenant se servir des hypothèses énoncées pour décrire le mécanisme de croissance des couches. Les échantillons avec une polarisation du substrat de -500 V (Exp01-w17 et Exp02-w15) observés au MET comportent une sous-couche d'amorce quasi monocristalline de 40 nm de V_2O_5 avec le plan (001) parallèle au substrat. Une délamination de cette sous-couche est observable par endroits. L'image MET de l'échantillon plus mince Exp02-w13 montre aussi une sous-couche d'amorce d'environ la même épaisseur, mais sa microstructure est cette fois amorphe. Une transformation de la microstructure de la sous-couche d'amorce est donc inévitable pour expliquer ces observations. Comme la tension à la cible, qui est un gage de l'état d'oxydation, est suivie et très stable tout au long du dépôt, nous sommes confiant que les transitions observées sont dues aux changements de conditions au substrat tel qu'expliqués dans

ce mécanisme de croissance. À partir des résultats, nous proposons à la figure 6-9 un mécanisme détaillé pour la croissance de par pulvérisation réactive avec polarisation du substrat. Les observations et les hypothèses utilisées sont décrites par la suite.

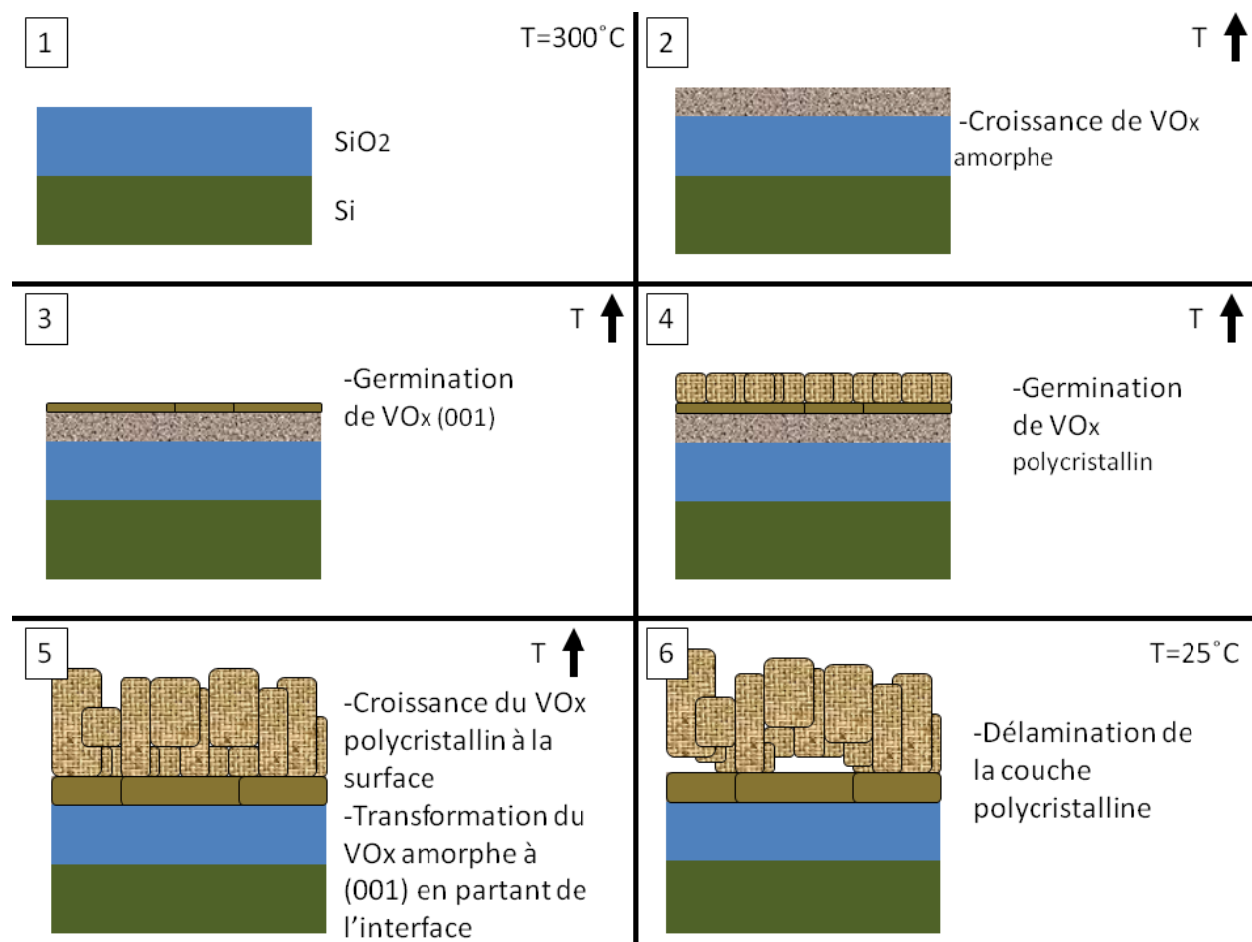


Figure 6-9: Schéma du mécanisme de croissance des couches avec polarisation du substrat

Étape 1 : Le substrat est préchauffé à 300°C et placé dans la chambre de dépôt.

Étape 2 : La couche croît d'abord de façon amorphe. Les premiers nanomètres de l'échantillon de faible épaisseur étant amorphes, il s'agit de la seule explication possible. L'hypothèse suggérant le déplacement des atomes de la couche parla polarisation du substrat permet d'expliquer que celle-ci ait cette structure.

Étape 3 : Le d'orientation (001) germe après 40 nm. Cette observation semble causée par la présence d'un nouveau phénomène dépendant de l'épaisseur. On suggère que l'accumulation de centres de germination dans l'amorphe est responsable de cette transition. Bien

que jamais reporté pour l'oxyde de vanadium, il a déjà été observé que les couches polycristallines peuvent avoir une sous-couche d'amorce amorphe engendrée par la règle d'Ostwald [63]. La règle d'Ostwald suggère que la germination à partir d'une phase gazeuse se fait d'abord dans la phase solide la moins stable avant de changer pour des configurations plus stables. Thermodynamiquement, le fait que la barrière d'énergie libre nécessaire pour condenser, ainsi que le rayon critique de germination, soient plus faibles pour une phase amorphe que cristalline résulte en un taux de germination plus élevé pour les germes amorphes. Au cours du dépôt, des grains cristallins dont l'énergie libre finale est plus basse que la phase amorphe finissent par germer et devenir dominants. Ce type de comportement a été observé pour plusieurs matériaux déposés par différentes techniques. L'exemple le plus ressemblant est le dépôt d' Al_2O_3 par pulvérisation réactive avec pulsation de Zywitsky [64]. De plus, il a été mesuré dans la littérature que le taux de croissance de la sous-couche amorphe est plus grand que pour la partie cristalline du dessus [63]. Cela pourrait contribuer à expliquer l'augmentation de l'épaisseur mesurée par n&k pour les couches avec une tension de polarisation de -500V.

Étape 4 : Une deuxième germination entraîne la croissance de V_2O_5 polycristallin. La cause la plus plausible de cette regermination est l'accumulation de contraintes avec la croissance du V_2O_5 (001) discuté précédemment et reportée par Singh et Shanak.

Étape 5 : Cristallisation de la phase amorphe vers V_2O_5 (001). Les résultats nous poussent à conclure qu'un troisième phénomène influence la microstructure des couches en fonction de l'épaisseur : le substrat se réchauffe au cours du dépôt à cause du bombardement ionique. Si le dépôt est assez long, la température nécessaire pour la cristallisation de la phase amorphe peut être atteinte. Cela expliquerait pourquoi les sous-couches d'amorce des échantillons avec de courts temps de dépôt (Exp02-w13 et le multicouche) sont amorphes alors que celles des échantillons plus épais sont monocristallines (Exp01-w17 et Exp-2-w15). Plusieurs groupes ont recuit des couches minces de V_2O_5 amorphes et observé une cristallisation à partir de 350°C [12], [42], [59], [65]. Une augmentation de la température du substrat de l'ordre de 50°C par le bombardement ionique est envisageable et déjà reportée dans la littérature pour des systèmes de dépôt semblables [66]–[68]. Cette hypothèse rend la gestion thermique du projet beaucoup plus complexe puisqu'elle peut être responsable également de la germination du V_2O_5 (001) et de la regermination polycristalline.

Une hypothèse complètement différente et plus exotique pourrait aussi être la cause de cette cristallisation. La cristallisation explosive, déjà observée pour le Ge, GeTe, CdTe, SiON et le Si est une transformation exothermique rapide d'une phase amorphe vers une phase cristalline [55], [69]. Chauffé à une certaine température dépendant de son épaisseur, une couche amorphe peut cristalliser de manière spontanée ou stimulée par un choc mécanique. Le rapide changement de volume entraîne des stress importants dans la couche mince, ce qui pourrait être la cause de la délamination. Aucune mention de ce phénomène n'est cependant rapportée pour l'oxyde de vanadium, ni même pour des couches partiellement amorphes comme celles ici étudiées. La cristallisation explosive entraîne aussi une ondulation de la surface qui suit la direction de propagation du front d'onde de la transition. Or, dans le cas présent ce sont les *nano-bâtonnets* de la couche polycristalline qui sont observés en surface.

Étape 6 : Le décollement de la sous-couche monocristalline peut être expliqué par la forte différence de coefficients d'expansion thermique des orientations cristallines du V_2O_5 (tableau 6-2). Des stress compressifs sont probablement créés lors du refroidissement de l'échantillon à la température de la pièce.

Tableau 6-2: Coefficient d'expansion thermique du V_2O_5 [7]

Axe cristallin du V_2O_5	Coefficient d'expansion thermique α (K^{-1})
<i>a</i>	2.0×10^{-6}
<i>b</i>	55.4×10^{-6}
<i>c</i>	8.0×10^{-6}

6.5 Lien entre la résistivité et la microstructure

La résistivité dépend de la microstructure de l'échantillon. Les hypothèses principales se dégageant des résultats sont présentées dans cette section. Puisque la microstructure dépend elle-même des paramètres de dépôt de façon complexe comme mis en évidence précédemment, les résultats présentés ne permettent pas d'établir de relation directe entre la résistivité et les paramètres de dépôt.

6.5.1 Orientation du V_2O_5

La première conclusion pouvant être tirée des mesures électriques de l'expérience 1 est que pour les échantillons contenant uniquement du V_2O_5 , l'orientation (001) diminue la résistivité. Dans le

tableau-résumé 5-1 de l'expérience 1, les cases en rouge correspondent aux couches contenant uniquement du V_2O_5 . Pour ces échantillons, la résistivité ainsi que le ratio $I(001)/I(200)$ en fonction du débit d'oxygène sont présentés à la figure 6-10. Excepté pour l'échantillon Exp01-w22 qui est considérablement moins résistif que les autres, la résistivité diminue en fonction du débit d'oxygène. Cette diminution concorde avec une augmentation de l'orientation (001) du V_2O_5 . Cette tendance a également été observée, mais non expliquée, par Shanak [60]. Toutefois, les atomes de vanadium servant de site au saut des électrons sont plus rapprochés dans le plan du feuillet (figure 2-4). Le *hopping* dans cette direction dont l'axe (001) est perpendiculaire devrait donc être favorisé.

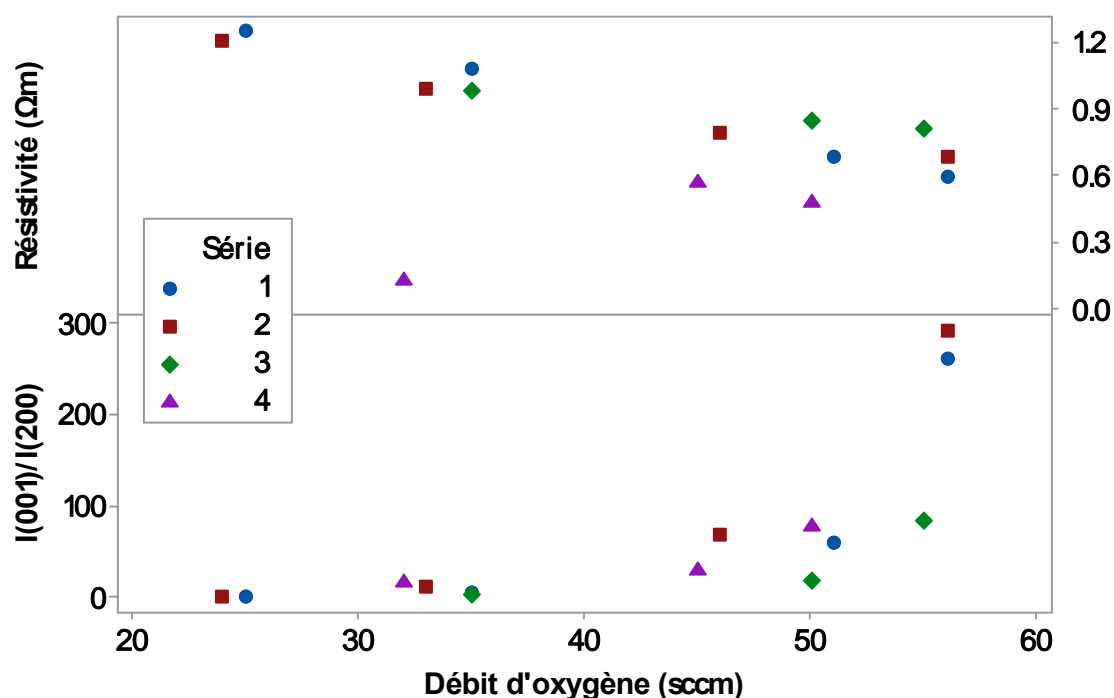


Figure 6-10: Résistivité et ratio $I(001)/I(200)$ en fonction du débit d'oxygène pour les couches avec seulement du V_2O_5 de l'expérience 1

6.5.2 Influence des joints de grains

Les expériences 1 et 2 permettent également de conclure que la densité de joints de grains a un effet déterminant sur la résistivité des couches cristallines. Les images MET en figure 5-13 montrent des grains serrés partageant la même orientation pour l'échantillon Exp01-w03 avec une résistivité de $0.59 \Omega m$. L'échantillon Exp01-w05, avec une résistivité de $1.25 \Omega m$, comporte des vides entre ses grains (figure 5-10). Les joints de grains ont donc apparemment un impact

marqué sur la conduction. La figure 6-11 présente la taille d_{\perp} des grains(001) du V_2O_5 obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur des courbes ω disponibles pour les échantillons contenant uniquement cette phase dans l'expérience 1. Pour les courbes ayant des pics doubles, la taille des deux pics a été moyennée. On voit sur cette figure une corrélation entre la diminution de la résistivité et l'augmentation de la taille latérale des grains. Ce résultat suggère en effet qu'une forte densité de joints de grains augmente la résistance au passage du courant.

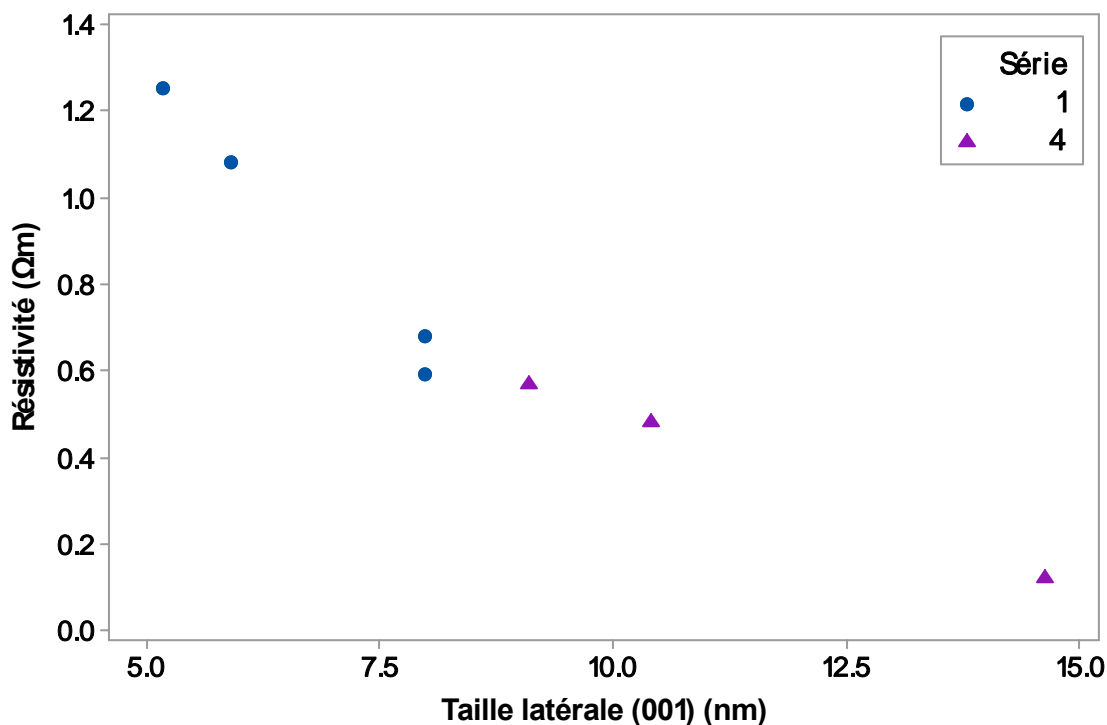


Figure 6-11 : Taille latérale des grains (001) du V_2O_5 et résistivité pour l'expérience 1

Un autre indice important pointe dans cette direction : la résistivité des échantillons amorphes est plus faible que celle des échantillons cristallins (tableau-résumé 5-2). Le V_2O_5 conduisant par hopping, le mécanisme de conduction est le même dans le matériau cristallin et dans l'amorphe. L'amorphe étant de plus faible densité, la distance de *hopping* devrait être plus grande, ce qui devrait diminuer la conduction. Ce type de matériau est cependant dépourvu de joints de grains, et comporte donc un obstacle de moins à la conduction. La figure 6-12 présente la résistivité en fonction du nombre d'orientations cristallines pour l'expérience 2. La résistivité augmente avec le nombre de pics identifiés en XRD.

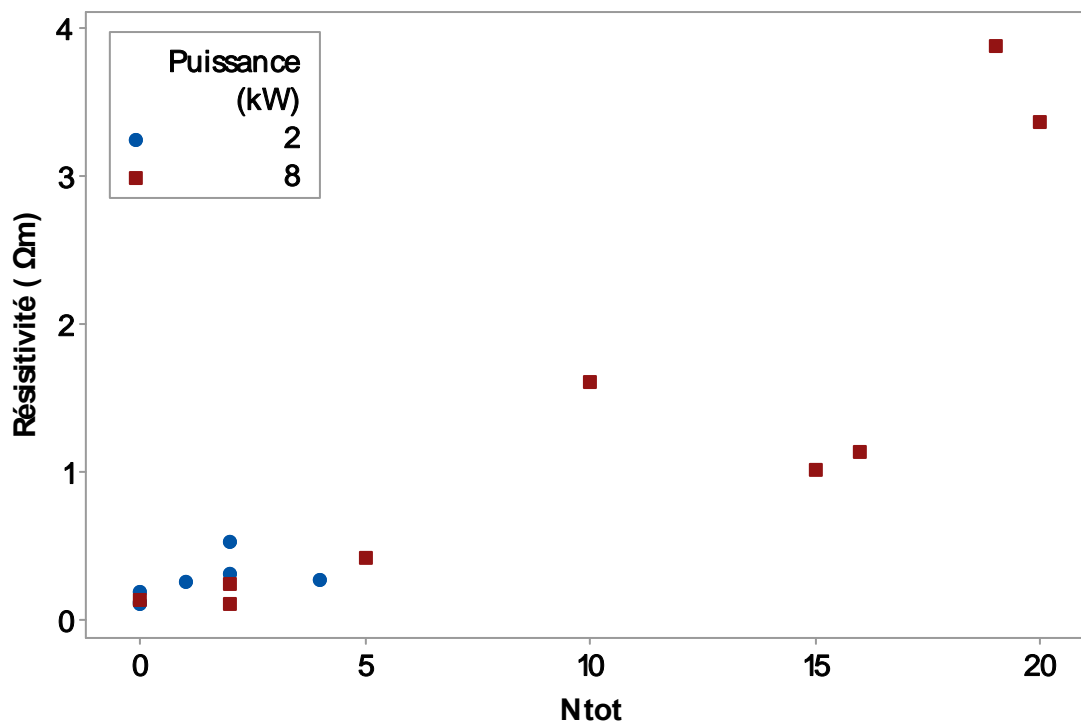


Figure 6-12: Résistivité en fonction du nombre d'orientations cristallines pour l'expérience 2

La résistivité en fonction de la taille de grains dans l'axe de croissance $d_{||}$ obtenue par les scans θ - 2θ pour les grains (001) et (200) du V_2O_5 a aussi été analysée. Aucune corrélation n'a cependant été observée pour les expériences 1 et 2. Cela n'est pas très surprenant vu la variation de la microstructure à travers l'épaisseur.

6.5.3 Effet du V_3O_7

Les propriétés électriques du V_3O_7 ne sont pas rapportées dans la littérature, mais son apparition dans les couches entraîne différents changements de la résistivité dépendamment des cas. Il est difficile de déterminer si ce changement est dû au V_3O_7 massif ou seulement à la modification des joints de grains. La résistivité du Exp01-w17 contenant du V_3O_7 est faible par rapport aux tendances des autres échantillons (tableau-résumé 5-1). La résistivité du Exp01-w23 est toutefois fortement augmentée. Aussi, l'échantillon Exp01-w22 ne comporte pas de V_3O_7 , mais est considérablement plus conducteur que les autres. L'explication la plus plausible est que le V_3O_7 germe aux joints de grains du V_2O_5 et aide à la conduction de ces interfaces. Si cependant les grains sont assez gros, la résistivité de la couche augmente. Cela pourrait avoir lieu si la résistivité du V_3O_7 est plus grande que celle du V_2O_5 , ou que de gros cristaux de V_3O_7 modifient différemment les joints de grains.

Pour ce qui est de l'expérience 2, la figure 6-13 montre la résistivité en fonction du nombre d'orientations du V_3O_7 . Bien que les échantillons comportant du V_3O_7 sont de façon générale plus résistifs, la résistivité semble principalement influencée par le nombre total d'orientations de la figure 6-12 précédente.

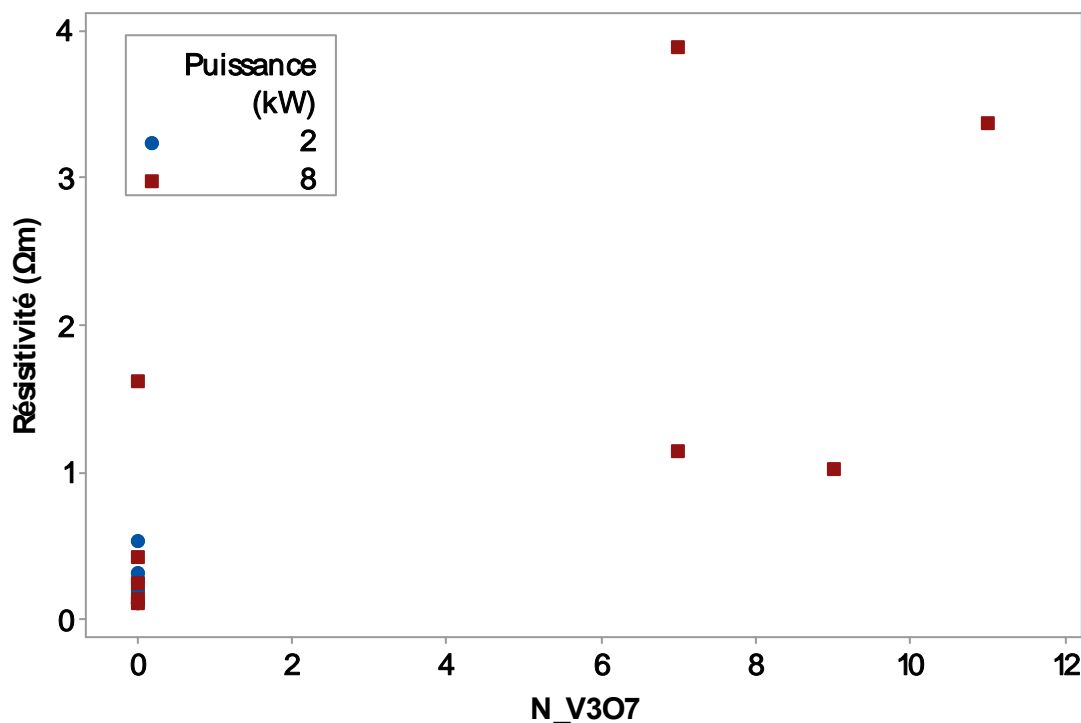


Figure 6-13: Résistivité en fonction du nombre d'orientations du V_3O_7 en XRD de l'expérience 2

6.5.4 Effet de la sous-couche d'amorce

Les sous-couches de microstructure distinctes possèdent des propriétés électriques différentes. La mesure de résistance de feuille rend cependant une valeur représentant la conduction du courant à travers la totalité de l'empilement. Il est impossible de découpler les contributions de chacune des sous-couches à partir des mesures présentées. Comme des mesures MET sont nécessaires pour affirmer avec certitude la présence d'une sous-couche d'amorce, il est d'autant plus difficile de connaître l'impact de celle-ci. Les échantillons Exp01-w17 et Exp02-w15 possèdent tous deux une sous-couche d'amorce très similaire. Leur résistivité est cependant de 0.67 et 2.68 Ωm respectivement. Cette différence est davantage attribuée à la forte présence du V_3O_7 dans l'échantillon Exp02-w15 déposé avec une pulsation à la cible en plus du biais fixe.

6.6 Microstructure et résistivité du multicouche

De l'image MET de la figure 5-51 pour le multicouche, on peut voir que l'alternance de sous-couches amorphes, V_2O_5 (001) et semicristallines pour chaque section de VO_x correspond bien au modèle de croissance en fonction de l'épaisseur proposé à la section 6.4.3. Comme les dépôts oxydés de cet échantillon sont de seulement 45 secondes, l'augmentation de la température causée par le bombardement ionique n'est pas assez grande pour entraîner la cristallisation de la phase amorphe. Les couches métalliques ne semblent pas avoir diffusé dans l'empilement.

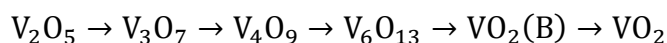
L'empilement a une résistivité et une résistance de feuille inférieure à celle de la monocouche déposée dans des conditions semblables. Les couches métalliques assurent donc une certaine partie de la conduction électrique dans le multicouche. La microstructure de l'empilement est cependant très complexe et il est difficile de proposer un modèle de conduction à travers des différentes sous-couches.

6.7 Effet du recuit

Le recuit à 400°C durant deux heures a un effet majeur sur la structure et les propriétés du monocouche autant que sur celles du multicouche. Dans le procédé de fabrication du bolomètre complet, un recuit semblable est fait une fois le VO_x recouvert de nitrure de silicium. Ce matériau agissant comme barrière de diffusion, il est très probable qu'il empêche la réduction du VO_x et que l'oxygène en soit prisonnier. Les recuits du VO_x à découvert restent cependant une option pour atteindre les propriétés électriques voulues, même si cela engendre des modifications dans les étapes de fabrication du dispositif.

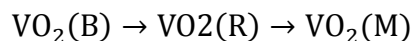
6.7.1 Monocouche

Pour la monocouche, une transition de V_2O_5 à $VO_2(B)$ est observée sur la figure 5-55. Le phénomène de réduction du V_2O_5 lors de recuits sous vide est reporté par plusieurs groupes de recherche [21], [43], [45]. Il est généralement accepté que le V_2O_5 se réduit selon :



La résistivité de la phase métastable $VO_2(B)$ est rapportée entre 0.1 et 10 Ωm dans la littérature [70], [71]. La valeur de 10^{-4} Ωm mesurée sur la monocouche recuite est plus basse par plusieurs ordres de grandeur. Ce résultat pourrait laisser croire que des microcristaux de $VO_2(R)$,

polymorphe du VO_2 au-dessus de 68°C , sont contraints de rester dans la couche malgré la basse température. Le $\text{VO}_2(\text{R})$ est métallique et possède une résistivité de $10^{-6}\Omega\text{m}$. Après le $\text{VO}_2(\text{B})$, la transition de phase en réduction devrait se faire selon [72]:



6.7.2 Multicouche

De façon surprenante, une amorphisation du multicouche en XRD est observée après le recuit. Pourtant, l'augmentation de la température devrait engendrer une cristallisation du matériau que celui-ci soit dans l'un ou l'autre des régimes de température identifiés. Ce résultat contredit celui du recuit d'un multicouche obtenu par Moon[13]. Dans ce papier, le recuit d'un empilement $\text{V}_2\text{O}_5(\text{amorphe})/\text{V}/\text{V}_2\text{O}_5(\text{amorphe})$ entraîne la formation des phases cristallines V_2O_5 , VO_2 et V_2O_3 . Ce résultat a cependant été obtenu par XPS et TEM, alors que le XRD a ici été utilisé. De plus, le recuit abaisse fortement la résistivité à $1.4 \times 10^{-5}\Omega\text{m}$. Il serait très surprenant que cette résistivité corresponde à une couche amorphe. Il est plus probable que le vanadium ait diffusé à travers l'empilement et formé de petits cristaux invisibles au XRD. Les couches de VO_x ont possiblement aussi subi une réduction thermique semblable à la monocouche.

De façon intéressante, les couches de VO_x rendues amorphes par le dopage au tungstène de Moon ont une résistivité similaire de $5 \times 10^{-4}\Omega\text{m}$ [35], [73]. Toutefois, la microstructure est fort probablement différente puisque leurs couches possèdent un TCR très intéressant de $-4\%/K$ alors que celui de l'échantillon ici étudié est pratiquement nul.

CHAPITRE 7 CONCLUSION

7.1 Synthèse des travaux

L'objectif principal de ce projet était de développer un procédé de dépôt de VO_x par pulvérisation cathodique réactive adapté à la fabrication industrielle de microbolomètres. Deux sous-objectifs différents détaillaient la démarche à suivre. Le premier était de relier les paramètres de dépôt avec la microstructure et les propriétés de la couche mince. Le second sous-objectif demandait l'optimisation des propriétés électriques pour avoir une résistance de feuille entre 50 et 200 $\text{k}\Omega/\square$ et une valeur absolue de TCR supérieure à 2%/K.

Nous avons fait des progrès notables au niveau de la compréhension du lien entre les paramètres de dépôt et la microstructure des couches oxydés. Les couches déposées dans les conditions pour lesquelles les adatoms ont de faibles énergies sont amorphes. En augmentant l'énergie des adatoms, on observe une transition vers la formation de $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ polycristallin, suivi de l'apparition de grains de V_2O_5 d'autres orientations et ensuite de grains de V_3O_7 . Un comportement similaire est observé dans le cas des couches polycristallines lorsque le taux de dépôt est augmenté, que ce soit en rehaussant la puissance ou en diminuant le débit d'oxygène.

Lorsqu'une tension de polarisation de -500 V est appliquée au substrat, on observe ces mêmes changements de microstructure en fonction de l'épaisseur. La croissance débute par l'apparition d'une phase amorphe avant de changer vers une structure $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ quasi monocristalline, pour finalement laisser place à la croissance de grains de différentes orientations. La région polycristalline peut comprendre des grains de la phase V_3O_7 en plus du V_2O_5 pour des températures et des taux de dépôts élevés. On attribue la première transition à l'augmentation progressive de la densité de centres de germination de V_2O_5 cristallin dans la phase amorphe pendant la croissance de la couche. L'apparition de nouvelles orientations est causée par l'augmentation de la contrainte avec l'épaisseur dans les couches cristallines. Finalement, le chauffage progressif du substrat par le bombardement ionique entraîne la cristallisation de la partie amorphe pour les dépôts de 225 secondes et plus.

Vue la structure hétérogène des couches en fonction de l'épaisseur il n'a cependant pas été possible de relier directement les paramètres de dépôt aux propriétés électriques, ce qui était le deuxième point du premier sous-objectif. Deux conclusions ont tout de même pu être tirées par

rapport à l'influence de la microstructure sur la conduction électrique. Pour les couches de V_2O_5 , l'orientation (001) diminue la résistivité du matériau. Deuxièmement, pour toutes les couches observées, une forte densité de joints de grains augmente la résistance. Les mécanismes de transport électrique en fonction de la microstructure qui sont responsables du TCR restent à investiguer. Ces mesures dépendantes de la température sont toutefois difficiles à réaliser expérimentalement pour des échantillons aussi résistifs que ceux ici étudiés.

Les cibles du deuxième sous-objectif n'ont pas été atteintes. Le système de dépôt utilisé ne permet pas de déposer en monocouche les phases entre le V_3O_7 et le V_7O_3 , rendant inaccessible la plage de résistance de feuille entre 30 et 400 $k\Omega/\square$ où se situent les valeurs d'intérêt pour l'intégration de la couche mince aux microbolomètres.

Toutefois, la réalisation d'un empilement de couches oxydées et métalliques a permis d'obtenir une résistance de feuille de 250 $k\Omega/\square$. Le TCR de -1.59 %/K reste faible comparé aux meilleurs VO_x de la littérature, mais tout de même acceptable pour un microbolomètre de faible sensibilité. Les analyses ont cependant démontré que cet empilement est encore plus hétérogène à travers son épaisseur que les monocouches. Non seulement peut-on observer la démarcation des couches métalliques, mais chacune des couches d'oxyde possède la progression de microstructure en épaisseur discutée plus haut. Le recuit d'une monocouche a également donné des résultats prometteurs. La réduction thermique du VO_x a entraîné une transition de phase vers le $VO_2(B)$. Son TCR de -1.74 %/K et sa faible résistivité en font un candidat potentiellement intéressant pour les microbolomètres.

En résumé, on possède maintenant une bien meilleure connaissance des dynamiques de croissance de l'oxyde de vanadium dans le système de dépôt utilisé, mais les cibles de propriétés électriques n'ont pas été rencontrées. Un multicouche a cependant donné des résultats s'en approchant et le recuit d'une monocouche a laissé entrevoir une perspective d'amélioration.

7.2 Apport scientifique de la recherche

La littérature comporte de nombreuses contradictions sur la structure et les propriétés électriques de l'oxyde de vanadium. À la lumière de l'hétérogénéité en épaisseur des couches et de l'instabilité de la pulvérisation cathodique réactive, les couches minces d'oxydes de vanadium sont effectivement difficiles à caractériser. Les paramètres de dépôt sont également interreliés, ce qui rend leurs effets sur la croissance difficiles à isoler. Ce mémoire visait une compréhension

unificatrice des effets des différents paramètres de dépôt sur la microstructure reportés de façon sporadique et non élaborés dans la littérature. Les ouvrages jusqu'à présent réalisés ne variaient qu'un ou deux paramètres, et la comparaison entre les ouvrages variant différents paramètres est peu applicable vu la complexité de la caractérisation mentionnée ci-dessus. La collaboration avec l'industrie a rendu possible le dépôt d'un grand nombre d'échantillons, ce qui a permis de varier de nombreux les paramètres sur un même système de dépôt.

Une grande partie de la littérature et des efforts industriels se concentre sur l'optimisation de la résistance de feuille et du TCR, puisqu'il s'agit des deux paramètres critiques aux microbolomètres. Cependant, la complexité de la microstructure mise en évidence dans ce mémoire montre que la résistance de feuille est un paramètre de façade qui dépend de la résistivité de chacune des composantes de la couche. Ainsi, la résistance de feuille ne peut être utilisée pour comprendre l'effet des paramètres du dépôt puisque la résistivité est inhomogène en fonction de l'épaisseur, et l'épaisseur elle-même est dépendante des conditions de dépôt.

7.3 Perspectives de développement

Plusieurs avenues peuvent être envisagées pour la poursuite du projet, l'objectif principal étant l'obtention de couches dont les propriétés répondent aux exigences des microbolomètres.

7.3.1 Recuit de monocouches homogènes

Il est prévu qu'un recuit d'activation des pièges à gaz à 400°C fasse partie du procédé de fabrication des caméras infrarouge de Teledyne DALSA, après que le VO_x ait été recouvert de la couche absorbante (nitrure de silicium) et la membrane libérée. Nous avons montré que le recuit sous vide à 400°C de la monocouche à découvert a changé sa microstructure vers une phase moins oxydée, grandement diminué sa résistance et préservé son TCR. L'impact de la couche supérieure de nitrure de silicium sur la réduction du VO_x est un phénomène important à comprendre pour la suite du projet.

Le résultat du recuit à découvert met cependant en évidence une manière de modifier les propriétés électriques des couches dans la bonne direction. Toutefois, la couche polymère sacrificielle au-dessus de laquelle le VO_x est déposé ne peut subir un recuit au-delà de 300°C. Plusieurs options sont envisageables pour contourner cette limitation. Premièrement, de longs recuits à 300°C en atmosphère réductrice d'hydrogène pourraient être tentés. Deuxièmement, un

projet pour remplacer la résine par un matériau plus résistant en température est également en considération chez Teledyne DALSA et pourrait permettre des recuits à plus haute température. Une faiblesse de l'utilisation des recuits pour modifier les propriétés des couches est que l'uniformité des tranches de 200 mm dépendra de l'uniformité en température du four et des flux de pompage. Il est également proposé de réaliser ces études sur des couches de VO_x homogènes en épaisseur telles celles sans polarisation du substrat ou sur des couches amorphes. La réduction de la couche de VO_x implique la diffusion de l'oxygène à travers la couche et son relâchement dans l'atmosphère. Par conséquent, ce processus dépendra de l'épaisseur de la couche mince. Ainsi, le couplage des dépendances en épaisseur des dépôts et de la réduction pourrait s'avérer difficile à analyser.

7.3.2 Multicouches avec VO_x homogène

L'hétérogénéité en épaisseur de la structure rend le multicouche tel que présenté peu adapté à l'intégration dans un microbolomètre industriel. Idéalement, la couche devrait être homogène en épaisseur. Une solution pourrait être de déposer les oxydes sous forme amorphe. Cela pourrait être fait en diminuant l'épaisseur des couches oxydées. Cependant, comme l'épaisseur des couches de vanadium métallique est déjà à son minimum, cela engendrerait une diminution de la résistance de feuille. Si cette diminution est facilement contrôlable, les cibles de propriétés du bolomètre pourraient être rencontrées. Toutefois, si cette réduction est majeure, l'amorphisation de l'oxyde pourrait se faire en diminuant la puissance ou la température. La diffusion du vanadium dans l'amorphe et son impact sur le TCR restent toutefois à caractériser.

7.3.3 Dopage

Il reste aussi l'option de remplacer la cible de vanadium pur par une cible dopée. L'option la plus prometteuse se base sur les travaux du groupe coréen de KIST[35], [73], [74] et la thèse de Eroglu [75]. En déposant une couche de vanadium et de tungstène de manière non réactive et effectuant un recuit à 300°C dans une atmosphère d'oxygène, ces auteurs ont obtenu une résistance de feuille de 90 k Ω/\square et un TCR de -4 %/K pour un alliage 95at% V – 5at%W. Les problèmes d'homogénéité sur l'épaisseur et de dépendance de la géométrie du réacteur devraient être moins importants qu'en pulvérisation réactive. Il reste cependant la question de l'uniformité du recuit à considérer. Une cible de vanadium comprenant 5% de tungstène devrait permettre de reproduire les résultats.

RÉFÉRENCES

- [1] E. Mounier et Y. De Charentenay, « Uncooled Infrared Cameras and Detectors Thermography and Vision Markets 2010 – 2015 », Yole Développement, Lyon, 2010.
- [2] H. Wang, X. Yi, et G. Huang, « IR Microbolometer with Self-Supporting Structure Operating at Room Temperature », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 45, p. 53-57, 2004.
- [3] S. Beke, « A Review of the Growth of V_2O_5 Films from 1885 to 2010 », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 6, p. 1761-1771, janv. 2011.
- [4] S. Surnev, M. G. Ramsey, et F. P. Netzer, « Vanadium Oxide Surface Studies », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 73, p. 117-165, 2003.
- [5] ASM Alloy Phase Diagrams Center, « Oxygen-Vanadium Binary Alloy Phase Diagram (based on 1990 Wriedt H.A.) », 2007.
- [6] H. Katzke, P. Tolédano, et W. Depmeier, « Theory of Morphotropic Transformations in Vanadium Oxides », *Phys. Rev. B*, vol. 68, n° 2, p. 024109, juill. 2003.
- [7] « The Landolt-Börnstein Database », *Springer Materials*. 2014.
- [8] N. J. Podraza, B. D. Gauntt, M. a. Motyka, E. C. Dickey, et M. W. Horn, « Electrical and Optical Properties of Sputtered Amorphous Vanadium Oxide Thin Films », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 7, p. 073522, 2012.
- [9] V. E. Henrich et P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, 1994.
- [10] S. P. Lim, J. D. Long, S. Xu, et K. Ostrikov, « Nanocrystalline Vanadium Oxide Films Synthesized by Plasma-Assisted Reactive RF Sputtering Deposition », *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, n° 4, p. 1085-1090, févr. 2007.
- [11] A. M. Glushenkov, M. Faiz, et D. Hulicova-, « Nanorods of Vanadium Compounds□: Synthesis , Characterisation and Application in Electrochemical Energy Storage », dans *Nanotechnology in Australia□: showcase of early career research*, 2011, p. 151-188.
- [12] C. W. Zou, X. D. Yan, D. A. Patterson, E. A. C. Emanuelsson, J. M. Bian, et W. Gao, « Temperature Sensitive Crystallization of V_2O_5 □: from Amorphous Film to β - V_2O_5 Nanorods », *CrystEngComm*, vol. 12,p. 691-693, 2010.
- [13] Y.-H. Han, I.-H. Choi, H.-K. Kang, J.-Y. Park, K.-T. Kim, H.-J. Shin, et S. Moon, « Fabrication of Vanadium Oxide Thin Film with High-Temperature Coefficient of Resistance Using $V_2O_5/V/V_2O_5$ Multi-layers for Uncooled Microbolometers », *Thin Solid Films*, vol. 425, n° 1-2, p. 260-264, févr. 2003.

- [14] J. C. Badot et A. Mantoux, « Electrical Properties of V_2O_5 Thin Films Obtained by Atomic Layer Deposition (ALD) », *J. Mater. Chem.*, vol. 14, p. 3411-3414, 2004.
- [15] C. Sanchez, M. Henry, et J. Livage, « Free and Bound Polarons in Vanadium Pentoxide », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 7133, p. 7133-7141, 1982.
- [16] D. H. Hensler, « Transport Properties of Sputtered Vanadium Dioxide Thin Films », *J. Appl. Phys.*, vol. 39, n° 5, p. 2354, 1968.
- [17] H. Jerominek et D. Vincent, « Vanadium Oxide Films for Optical Switching and Detection », *Opt. Eng.*, vol. 32, n° 9, p. 2092-2099, 1993.
- [18] G. A. Rozgonyi, « Structural and Electrical Properties of Vanadium Dioxide Thin Films », *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 5, n° 6, p. 194-199, nov. 1968.
- [19] F. Rivera, L. Burk, R. Davis, et R. Vanfleet, « Electron Back-scattered Diffraction of Crystallized Vanadium Dioxide Thin Films on Amorphous Silicon Dioxide », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 7, p. 2461-2466, janv. 2012.
- [20] E. E. Chain, « Optical Properties of Vanadium Dioxide and Vanadium Pentoxide Thin Films », *Appl. Opt.*, vol. 30, n° 19, p. 2782-7, juill. 1991.
- [21] Y. Ningyi, L. Jinhua, et L. Chenglu, « Valence Reduction Process from Sol-gel V_2O_5 to VO_2 Thin Films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 191, p. 176-180, 2002.
- [22] V. Y. Zerov, Y. V Kulikov, V. G. Malyarov, I. A. Khrebtov, I. I. Shaganov, et E. B. Shadrin, « Vanadium Oxide Films with Improved Characteristics for IR Microbolometric Matrices », *Tech. Phys. Lett.*, vol. 27, n° 5, p. 378-380, 2001.
- [23] S. Berg and T. Nyberg, "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes," *Thin Solid Films*, vol. 476, no. 2, pp. 215–230, Apr. 2005.
- [24] S. Berg, "Modeling of Reactive Sputtering of Compound Materials," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 5, no. 2, p. 202, Mar. 1987.
- [25] W. D. Sproul et J. R. Tomashek, « Rapid Rate Reactive Sputtering of a Group IVB Metal », Brevet U.S. 4 428 811, 26 Au, 1984.
- [26] N. Fateh, G. A. Fontalvo, et C. Mitterer, « Structural and Mechanical Properties of DC and Pulsed DC Reactive Magnetron Sputtered V_2O_5 films », *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, n° 24, p. 7716-7719, déc. 2007.
- [27] S. Chun, « Bias Voltage Effect on the Properties of TiN Films by Reactive Magnetron Sputtering », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 56, n° 4, p. 1134-1139, 2010.

- [28] H. Miyazaki, F. Utsuno, Y. Shigesato, et I. Yasui, « The Structural Characteristics of VO_x Films Prepared by He-Introduced Reactive RF Unbalanced Magnetron Sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 281-282, p. 436-440, août 1996.
- [29] B. D. Gauntt, J. Li, O. M. Cabarcos, H. a. Basantani, C. Venkatasubramanian, S. S. N. Bharadwaja, N. J. Podraza, T. N. Jackson, D. L. Allara, S. Antrazi, M. W. Horn, et E. C. Dickey, « Microstructure of Vanadium Oxide Used in Microbolometers », dans *Infrared Technology and Applications XXXVII*, 2011, vol. 8012, p. 80123T-80123T-7.
- [30] E. Kusano, « Deposition of Vanadium Oxide Films by Direct-current Magnetron Reactive Sputtering », *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 6, n° 3, p. 1663, mai 1988.
- [31] S. Swann, « Magnetron Sputtering », *Phys. Technol.*, vol. 67, 1988.
- [32] B. Wang, J. Lai, H. Li, H. Hu, et S. Chen, « Nanostructured Vanadium Oxide Thin Film with High TCR at Room Temperature for Microbolometer », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 57, p. 8-13, 2013.
- [33] A. Subrahmanyam, Y. B. Kumar, et C. L. Nagendra, « Nano-vanadium Oxide Thin Films in Mixed pPhase for Microbolometer Applications », *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 195108, 2008.
- [34] B. D. Gauntt, « The Nano-composite Nature of Vanadium Oxide Thin Films for Use in Infrared Microbolometers », Ph.D. Dissertation, Dept. Mat. Science. Pennsylvania State University, 2011.
- [35] Y.-H. Han, K.-T. Kim, H.-J. Shin, S. Moon, et I.-H. Choi, « Enhanced Characteristics of an Uncooled Microbolometer Using Vanadium–Tungsten Oxide as a Thermometric Material », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 25, p. 254101, 2005.
- [36] M. A. Motyka, B. D. Gauntt, M. W. Horn, E. C. Dickey, et N. J. Podraza, « Microstructural Evolution of Thin Film Vanadium Oxide Prepared by Pulsed-Direct Current Magnetron Sputtering », *J. Appl. Phys.*, vol. 112, n° 9, p. 093504, 2012.
- [37] C. Venkatasubramanian, O. M. Cabarcos, D. L. Allara, et M. W. Horn, « Process-Structure-Property Correlations in Pulsed DC Reactive Magnetron Sputtered Vanadium Oxide Thin Films », *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 29, n° 6, p. 1-7, 2011.
- [38] S. S. N. Bharadwaja, C. Venkatasubramanian, N. Fieldhouse, S. Ashok, M. W. Horn, et T. N. Jackson, « Low Temperature Charge Carrier Hopping Transport Mechanism in Vanadium Oxide Thin Films Grown Using Pulsed DC Sputtering », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 22, p. 222110, 2009.

- [39] S. Paradis, P. Laou, et D. Alain, « Doped Vanadium Dioxide with Enhanced Infrared Modulation », Défense R&D Canada Valcartier, Valcartier, Rap. TM 2007-002, 2007.
- [40] M. Pan, H. Zhong, S. Wang, Z. Li, X. Chen, et W. Lu, « First-Principle Study on the Chromium Doping Effect on the Crystal Structure of Metallic VO_2 », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 398, n° 4-6, p. 304-307, nov. 2004.
- [41] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, et J. Margot, « Effects of Ti–W Codoping on the Optical and Electrical Switching of Vanadium Dioxide Thin Films Grown by a Reactive Pulsed Laser Deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 11, p. 1958, 2004.
- [42] C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, et U. Becker, « Formation of V_2O_3 Nanocrystals by Thermal Reduction of V_2O_5 Thin Films », *Solid State Commun.*, vol. 137, n° 12, p. 645-649, mars 2006.
- [43] X. Li, X. Chen, C. Han, et C. Shi, « Hydrothermal Synthesis and Characterization of VO_2 (B) Nanorods Array », *J. Cryst. Growth*, vol. 309, n° 1, p. 43-47, nov. 2007.
- [44] J. Livage, « Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides », *Materials*, vol. 3, n° 8, p. 4175-4195, août 2010.
- [45] M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna, et E. L. Ameziane, « Structural, Electrical and Optical Properties of Sputtered Vanadium Pentoxide Thin Films », *Thin Solid Films*, vol. 265, n° 1-2, p. 22-28, sept. 1995.
- [46] D. S. Su, et R. Schlögl, « Thermal Decomposition of Divanadium Pentoxide V_2O_5 : Towards a Nanocrystalline V_2O_3 Phase », *Catal. Letters*, vol. 83, p. 115-119, 2002.
- [47] Y. Han, I. Choi, et C. Son, « Fabrication of a Surface Micromachined Uncooled Microbolometer Based on the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{V}_2\text{O}_5$ Sandwich Structure », vol. 45, n° 6, p. 1655-1658, 2004.
- [48] « PDF-4+ 2013 Database ». International Center for Diffraction Data, 2013.
- [49] « SimNRA 6.06 ». The Max Planck Institute for Plasma Physics, 2011.
- [50] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. M. Raymond, et L. H. Gale, « Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis », *Surf. Interface Anal.*, vol. 3, p. 211, 1981.
- [51] « CasaXPS ». Casa Software Ltd, 2009.
- [52] F. M. Smits, « Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe », *Bell Syst. Tech. J.*, p. 711-718, 1957.

- [53] B. K. Juluri, « Van Der Pauw Correction Factor », 2012. [En ligne]. Disponible: <http://juluribk.com/2012/01/08/van-der-pauw-correction-factor/>. [Accédé: avril 2014]
- [54] J. I. Langford et A. J. C. Wilson, « Seherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, p. 102-113, 1978.
- [55] J. M. E. Harper, « Microstructure Control in Semiconductor Metallization », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 15, n° 4, p. 763, juill. 1997.
- [56] P. Singh et D. Kaur, « Influence of Film Thickness on Texture and Electrical and Optical Properties of Room Temperature Deposited Nanocrystalline V_2O_5 Thin Films », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n° 4, p. 043507, 2008.
- [57] M. Demeter, M. Neumann, et W. Reichelt, « Mixed-Valence Vanadium Oxides Studied by XPS », *Surf. Sci.*, vol. 454-456, p. 41-44, mai 2000.
- [58] H. Miyazaki et I. Yasui, « Substrate Bias Effect on the Fabrication of Thermochromic VO_2 Films by Reactive RF Sputtering », *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, n° 10, p. 2220-2223, mai 2006.
- [59] A. Talledo, H. Valdivia, et C. Benndorf, « Investigation of Oxide V_2O_5 Thin Films as Electrodes for Rechargeable Microbatteries Using Li », *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, n° 4, p. 1494, 2003.
- [60] S. Shanak, H. Schmitt, J. Nowoczin, et K. Ehses, « Effect of O_2 Partial Pressure and Thickness on the Gasochromic Properties of Sputtered V_2O_5 films », *J. Mater. Chem.*, vol. 40, p. 3467-3474, 2005.
- [61] M. Ohring, *Material Science in Thin Films*, 2eme éd. Elsevier, 2002.
- [62] L.-J. Meng, R. A. Silva, H.-N. Cui, V. Teixeira, M. P. dos Santos, et Z. Xu, « Optical and Structural Properties of Vanadium Pentoxide Films Prepared by D.C. Reactive Magnetron Sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 1, p. 195-200, sept. 2006.
- [63] M. Birkholz, B. Selle, W. Fuhs, S. Christiansen, H. Strunk, et R. Reich, « Amorphous-Crystalline Phase Transition During the Growth of Thin Films: The case of Microcrystalline Silicon », *Phys. Rev. B*, vol. 64, n° 8, p. 085402, août 2001.
- [64] O. Zywitzki, « Correlation Between Structure and Properties of Reactively Deposited Al_2O_3 Coatings by Pulsed Magnetron Sputtering », *Surf. Coatings Technol.*, vol. 94, p. 303-308, 1997.
- [65] R. Oksuzoglu et P. Bilgic, « Influence of Post-Annealing on Electrical , Structural and Optical Properties of Vanadium Oxide Thin Films », *Opt. Laser Technol.*, vol. 48, p. 102-109, 2013.

- [66] D. B. Bergstrom, I. Petrov, L. H. Allen, et J. E. Greene, « Reaction Paths and Kinetics of Aluminide Formation in Al/Epitaxial-W(001) Model Diffusion Barrier Systems », *J. Appl. Phys.*, vol. 78, n° 1, p. 194, 1995.
- [67] C. Misiano, E. Simonetti, et C. Corsi, « Surface Temperature Measurements During Thin Film Deposition by RF Sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 27, p. 15-17, 1975.
- [68] L. R. Shaginyan, J. G. Han, V. R. Shaginyan, et J. Musil, « Evolution of Film Temperature During Magnetron Sputtering », *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 24, n° 4, p. 1083, 2006.
- [69] R. Koba, « Temperature and Thickness Effects on the Explosive Crystallization of Amorphous Germanium Films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, n° 8, p. 672, 1982.
- [70] S. A. Corr, M. Grossman, Y. Shi, K. R. Heier, G. D. Stucky, et R. Seshadri, « VO₂ (B) Nanorods: Solvothermal Preparation, Electrical Properties, and Conversion to Rutile VO₂ and V₂O₃ », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n° 25, p. 4362, 2009.
- [71] H. Wang et X. Yi, « Fabrication and Characterization of Nanocrystalline VO₂ Thin Films », *Chinese Phys. Lett.*, vol. 1746, 2005.
- [72] M. B. Sahana, G. N. Subbanna, et S. A. Shivashankar, « Phase Transformation and Semiconductor-Metal Transition in Thin Films of VO₂ Deposited by Low-Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 92, n° 11, p. 6495, 2002.
- [73] N. Chi-Anh et S. Moon, « Excess Noise in Vanadium Tungsten Oxide Bolometric Material », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 50, n° 1, p. 38-41, mars 2007.
- [74] S. Moon, H.-J. Shin, et Y. Han, « A Method for Fabricating an Amorphous Vanadium Tungsten Oxide Thin Film », Brevet EU EP1560008 B1. 20 Jul, 2008.
- [75] N. Eroglu, « Development of High Performance Active Materials for Microbolometers », Ph.D. Dissertation, Dept. Nat. App. Science, Middle East Technical University, 2011.

ANNEXE1 – EXEMPLE DE MESURE RBS

Le détecteur RBS donne le nombre de comptes reçu par chaque canal correspondant à un intervalle d'énergie différent. Afin de connaître le profil de composition de l'échantillon en fonction de l'épaisseur, il faut simuler les conditions expérimentales de bombardement, du détecteur et de l'échantillon analysé. Le logiciel SimNRA [49] permet de créer une courbe simulée à partir de ces variables. On réajuste ensuite la valeur des paramètres afin d'obtenir une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et la simulation. Pour l'échantillon Exp01-w05, le tableau A1-1 montre les paramètres expérimentaux et le tableau A1-2 la couche simulée. La figure A1-1 présente la courbe expérimentale et celle simulée.

Tableau A1-1: Paramètres de l'expérience RBS pour l'échantillon Exp01-w05

Bombardement	Ion incident	He
	Énergie des ions (keV)	3046
	Angle d'incidence des ions (degré)	61
	Angle de sortie (degré)	51
Détecteur	Tension de calibration (keV)	92
	Énergie par canal (keV/canal)	3.75
	Nombre de particules incidentes × angle solide du détecteur en stéradians	7.5×10^{11}
	Résolution du détecteur (keV)	17

Tableau A1-2: Empilement simulé pour l'échantillon Exp01-w05

Empilement	Densité surfacique (1×10^5 atomes/cm^2)	Composition
Couche 1	2100	V : 0.32
		O : 0.68
Couche 2	1300	Si:0.33
		O:0.66
Couche 3	10000000	Si:1.00

On peut voir sur la figure A1-1 que la courbe simulée suit assez bien les données expérimentales. Les atomes rétrodiffusés avec de faibles énergies sont ceux qui ont pénétré profondément dans le substrat de silicium et sont sujets au *channeling*. Comme ils comportent peu d'information sur les couches de la surface, la divergence entre le fit et les données pour cette région n'a aucune conséquence sur le ratio d'oxygène de la couche de VO_x obtenue au final. L'aspect important pour avoir une composition d'oxygène valide est la hauteur des paliers. Les transitions entre ceux-ci peuvent être difficiles à modéliser si les couches sont texturées ou si elle sont interdiffusées.

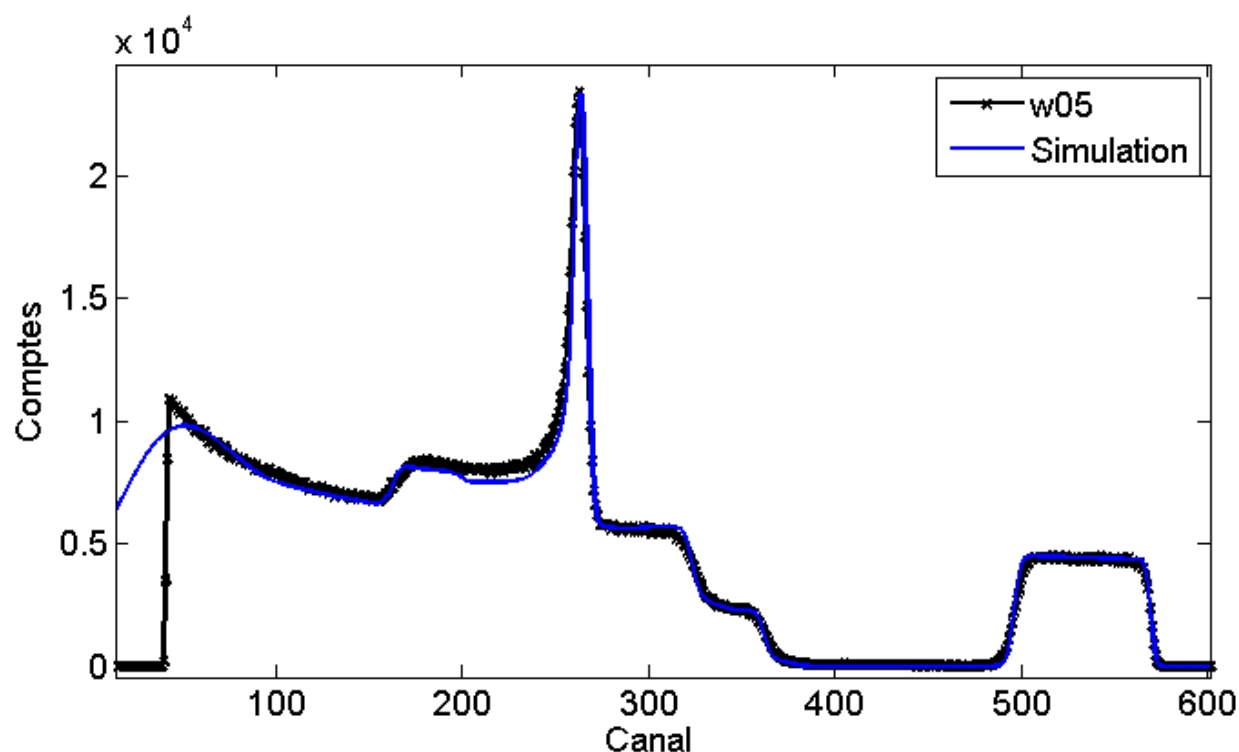


Figure A1-1: Mesure et simulation RBS de l'échantillon Exp01-w05

ANNEXE 2 - VALIDATION DES MESURES ÉLECTRIQUES

Pour l'expérience 1, des mesures 4PP ont été faites par Teledyne DALSA à deux reprises et ont été reproduites à Polytechnique. Devant la variation des valeurs obtenues, les mesures ont été refaites à Polytechnique en considérant la force appliquée par les pointes sur l'échantillon. La résistance diminue en fonction de la force appliquée avant de se stabiliser. Le contact entre les pointes et la couche mince est dépendant de leur pénétration et de la rugosité. Les mesures Poly4PP(2) sont donc faites avec une pression suffisante pour que la résistance soit stabilisée. La figure A2-1 présente les résultats obtenus en fonction de l'état d'oxydation pour les différentes méthodes de mesure. Les états d'oxydation numérotés 1 à 4 correspondent à CM-O, <CM-O CO-O>, CO-O, et CO-O+5 de l'expérience 1.

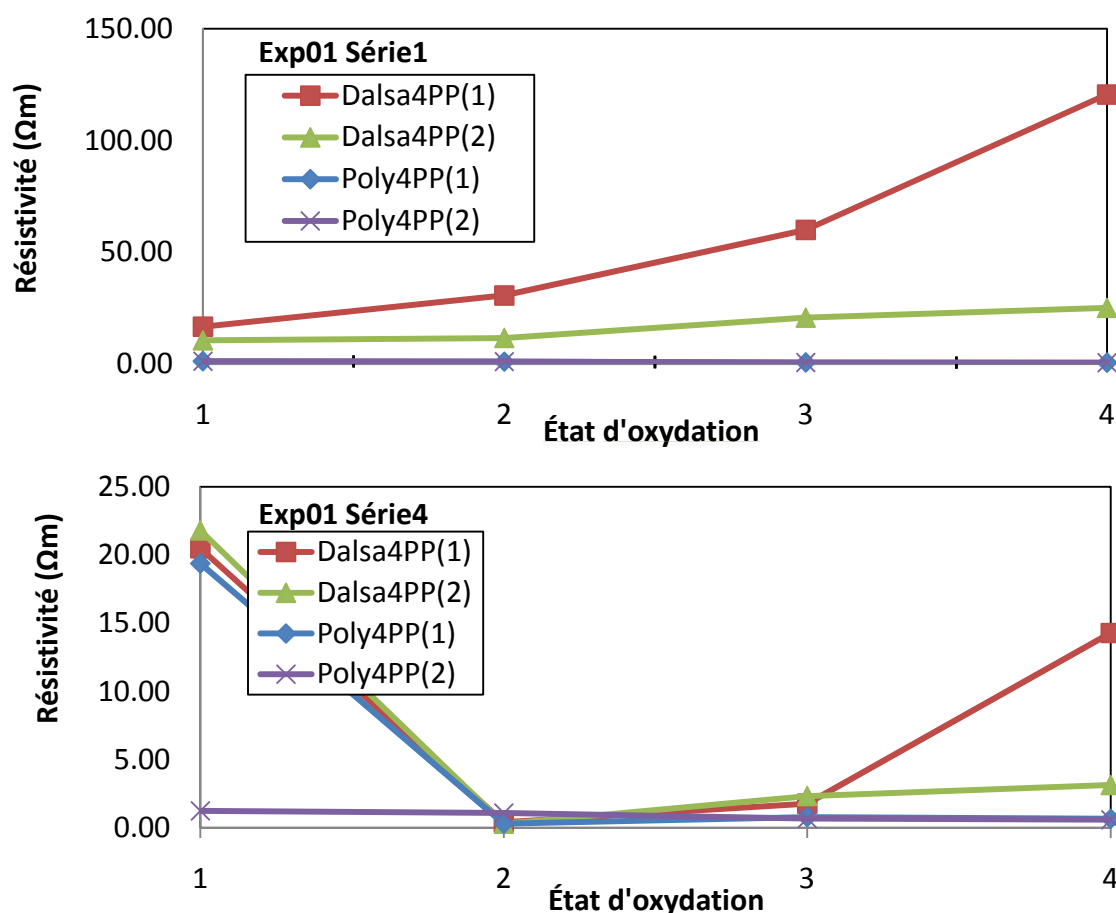


Figure A2-1: Résistivités mesurées par différents montages pour la série 1 (haut) et 4 (bas) de l'expérience 1

Lors des mesures 4-pointes à Polytechnique, des mesures I-V ont été faites afin de s'assurer de la nature ohmique du contact. La figure A2-2 en présente un exemple.

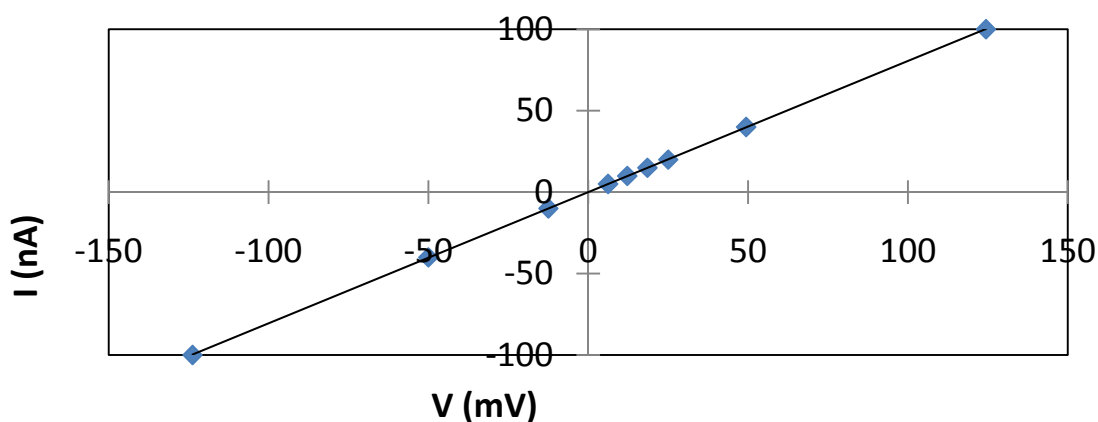


Figure A2-2: Mesure I-V pour Poly4PP sur l'échantillon Exp01-w03

Afin de vérifier quelle série de valeurs est exacte, des contacts d'indium ont été déposés sur les quatre coins des échantillons de la série 1 de l'expérience 1. Les échantillons ont été remesurés par la technique de Van Der Pauw. Les résultats obtenus sont le plus près de ceux faits à Polytechnique avec considération de la force (Poly4PP(2)) comme présenté en figure A2-3. Ce résultat est important puisque la méthode à 4-pointes est indépendante des résistances de contacts alors que celle de Van Der Pauw est indépendante de la géométrie de l'échantillon. Retrouver des valeurs semblables par les deux méthodes montre que les résistances de contact et la géométrie de l'échantillon ne sont pas critiques à la mesure.

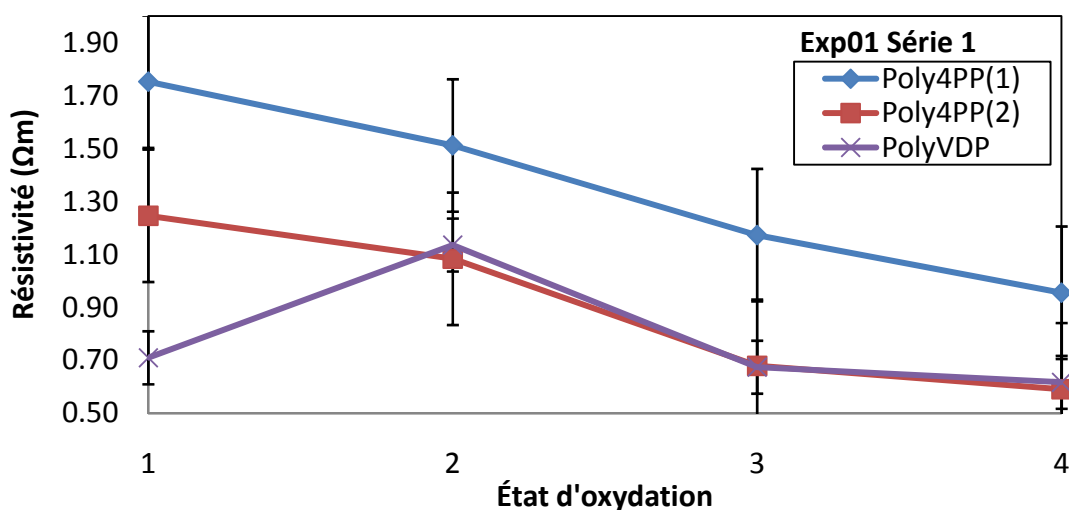


Figure A2-3: Résistivité en fonction de l'état d'oxydation par 4PP et VDP faits à Polytechnique

Des mesures I-V automatisées sur une plus grande plage de tension et avec un échantillonnage très fréquent ont été réalisées avec deux contacts d'indium et un appareil Keithley 2400. La figure A2-4 présente les courbes obtenues pour des scans de différentes vitesses avec différents types de contacts. On observe une légère variation de la résistance entre les mesures, probablement expliquée par le chargement du circuit. Aucun chauffage par effet joule n'est observé sur les mesures lentes. La résistance de la mesure sans indium est différente puisque les deux points de contact n'étaient pas exactement à la même distance que pour les autres mesures. L'inflexion de la courbe en courant négatif est également attribuée à un artefact du système de mesures.

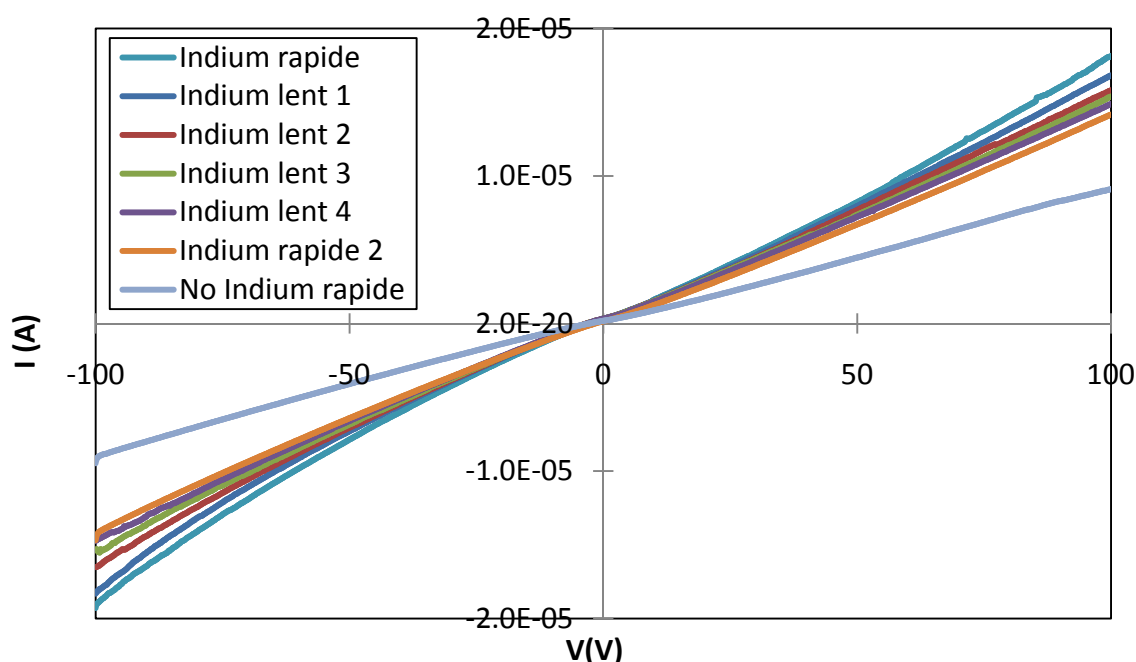


Figure A2-4: Mesures I-V à deux pointes sur l'échantillon Exp01-w05 avec différents contacts et temps de mesures

La variation des mesures de résistivité entre les montages pourrait être expliquée par une progression dans le temps des couches. Toutefois, la personne qui a fait les mesures de Teledyne DALSA reporte qu'elles sont peu reproductibles et que les courbes I-V ne sont pas linéaires. La qualité des contacts électriques entre leurs pointes et la couche n'est peut-être pas constante. Par conséquent, puisque les mesures 4PP à Polytechniques sont réalisées dans des conditions connues et contrôlées, sont reproductibles et confirmées par une technique différente, ces valeurs seront utilisées pour la comparaison des échantillons.

ANNEXE 3 – FICHES DE DIFFRACTION

Les tableaux suivants présentent les références de diffraction utilisées pour le VO_x provenant de la base de données JCPDS. Le numéro de la fiche utilisée est donné pour chaque phase.

$\text{VO}_2(\text{M})$ (#00-033-1441)						$\text{VO}_2(\text{R})$ (#01-071-0565)					
2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l	2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
26.914	3.310	30	-1	1	1	27.911	3.194	999	1	1	0
27.857	3.200	100	0	1	1	37.064	2.424	458	1	0	1
33.407	2.680	30	-1	0	2	39.884	2.259	67	2	0	0
36.962	2.430	40	-2	0	2	42.286	2.136	151	1	1	1
37.088	2.422	60	-2	1	1	44.832	2.020	45	2	1	0
37.152	2.418	30	2	0	0	55.576	1.652	431	2	1	1
42.214	2.139	50	-2	1	2	57.677	1.597	134	2	2	0
42.380	2.131	50	2	1	0	64.881	1.436	53	0	0	2
44.186	2.048	10	-1	2	1	65.269	1.428	65	3	1	0
44.785	2.022	30	0	2	1	66.995	1.396	3	2	2	1
48.540	1.874	40	-3	0	2	70.570	1.334	126	3	0	1
52.978	1.727	20	-1	2	2	72.050	1.310	63	1	1	2
55.403	1.657	30	-2	1	3	74.068	1.279	9	3	1	1
55.512	1.654	30	-2	2	2	75.885	1.253	1	3	2	0
55.658	1.650	60	2	1	1	78.939	1.212	14	2	0	2
56.973	1.615	10	-1	1	3	82.317	1.170	6	2	1	2
						84.260	1.148	28	3	2	1
						86.021	1.129	19	4	0	0
						89.357	1.096	5	4	1	0

VO₂(A) (#00-042-0876)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
14.882	5.948	100	1	1	0
25.463	3.495	15	1	0	2
26.440	3.368	5	2	1	1
30.130	2.964	56	2	2	0
33.500	2.673	10	3	1	0
33.253	2.692	20	2	1	2
35.546	2.524	3	3	1	1
42.776	2.112	3	4	0	0
45.517	1.991	41	3	3	0
45.795	1.980	22	4	1	1
47.280	1.921	10	0	0	4
48.118	1.889	3	4	2	0
49.263	1.848	2	3	1	3
49.661	1.834	4	4	2	1
49.871	1.827	3	1	1	4
55.412	1.657	7	5	1	0
55.675	1.650	5	4	3	1
56.947	1.616	6	2	2	4
59.704	1.548	7	4	3	2
60.094	1.538	4	5	2	1
64.026	1.453	8	5	2	2
66.268	1.409	4	6	0	0
67.701	1.383	8	3	3	4
68.560	1.368	2	6	1	1
75.711	1.255	3	5	1	4
76.238	1.248	2	5	4	2
78.793	1.214	1	2	1	6
80.275	1.195	2	5	5	0
83.338	1.159	2	6	4	1
83.947	1.152	2	7	0	2
85.340	1.137	2	6	0	4
86.014	1.129	1	6	3	3
98.842	1.014	2	5	1	6
99.217	1.011	2	7	4	2

VO₂(B) (#00-031-1438)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
14.391	6.150	16	0	0	1
15.264	5.800	25	2	0	0
17.725	5.000	5	-2	0	1
25.281	3.520	100	1	1	0
28.681	3.110	10	-2	0	2
28.967	3.080	30	0	0	2
30.168	2.960	30	-4	0	1
30.378	2.940	10	1	1	1
31.027	2.880	10	4	0	0
33.666	2.660	20	3	1	0
33.925	2.640	25	-3	1	1
36.036	2.490	6	-4	0	2
38.264	2.350	7	4	0	1
39.487	2.280	5	3	1	1
40.035	2.250	5	-3	1	2
40.600	2.220	5	1	1	2
44.136	2.050	18	0	0	3
45.062	2.010	35	-5	1	1
46.278	1.960	5	5	1	0
49.491	1.840	45	3	1	2
52.222	1.750	4	5	1	1
52.545	1.740	4			
53.880	1.700	10	6	0	1
55.288	1.660	10	-6	0	3
58.349	1.580	10	0	2	2
59.170	1.560	10	-7	1	1
59.591	1.550	30	-4	0	4

V₂O₃ (#00-034-0187)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
24.331	3.655	713	0	1	2
33.017	2.711	999	1	0	4
36.272	2.475	846	1	1	0
38.558	2.333	69	0	0	6
41.261	2.186	323	1	1	3
44.160	2.049	64	2	0	2
49.855	1.828	343	0	2	4
53.971	1.698	934	1	1	6
56.783	1.620	9	0	1	8
57.195	1.609	5	2	1	1
58.425	1.578	62	1	2	2
63.196	1.470	252	2	1	4
65.251	1.429	354	3	0	0
66.645	1.402	2	1	2	5
69.266	1.355	1	2	0	8
70.744	1.331	145	1	0	10
71.599	1.317	30	1	1	9
75.459	1.259	2	2	1	7
77.005	1.237	67	2	2	0
78.426	1.218	53	0	3	6
80.191	1.196	17	2	2	3
80.779	1.189	2	1	2	8
81.128	1.185	1	1	3	1
82.183	1.172	98	3	1	2
82.183	1.172	1	0	2	10
82.651	1.167	25	0	0	12
86.367	1.126	62	1	3	4
89.608	1.093	134	2	2	6
93.313	1.059	113	0	4	2
93.313	1.059	1	2	1	10
93.776	1.055	18	1	1	12
97.493	1.025	19	4	0	4
97.844	1.022	1	1	3	7
100.659	1.001	1	1	2	11
103.140	0.983	3	3	1	8
103.495	0.981	1	3	2	1
104.572	0.974	20	2	3	2
104.572	0.974	1	0	1	14

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
105.407	0.968	7	2	2	9
108.917	0.947	53	3	2	4
110.885	0.935	52	4	1	0
112.253	0.928	1	2	3	5
114.267	0.917	10	1	4	3
114.904	0.914	2	0	4	8
116.445	0.906	96	1	3	10
116.445	0.906	1	2	0	14
116.964	0.904	59	3	0	12
118.402	0.897	1	2	1	13
121.604	0.882	1	3	2	7
123.808	0.873	6	1	1	15
125.065	0.868	141	1	4	6
127.949	0.857	34	2	3	8
127.949	0.857	1	1	0	16
129.727	0.851	68	4	0	16
129.727	0.851	1	1	2	14
130.332	0.849	13	2	2	12
135.378	0.833	23	0	5	4
138.078	0.825	51	3	3	0
142.993	0.812	1	3	3	3
143.974	0.810	39	0	2	16
144.558	0.809	2	2	4	1
146.399	0.805	60	4	2	2
146.399	0.805	1	3	2	10
147.890	0.802	9	4	1	9
149.679	0.798	1	1	3	13

V_2O_5 (#00-041-1426)

2θ (degrés)	$d(\text{\AA})$	Intensité (u. arb.)	h	k	l
15.370	5.760	40	2	0	0
20.258	4.380	100	0	0	1
21.711	4.090	35	1	0	1
25.576	3.480	8	2	0	1
26.188	3.400	90	1	1	0
31.026	2.880	65	4	0	0
32.411	2.760	35	0	1	1
33.317	2.687	16	1	1	1
34.330	2.610	40	3	1	0
36.010	2.492	8	2	1	1
37.360	2.405	8	4	0	1
41.284	2.185	18	0	0	2
42.049	2.147	12	1	0	2
44.323	2.042	4	2	0	2
45.497	1.992	18	4	1	1
47.331	1.919	25	6	0	0
47.834	1.900	18	3	0	2
48.817	1.864	14	0	1	2
49.496	1.840	6	1	1	2
51.345	1.778	4	0	2	0
52.005	1.757	30	6	0	1
52.551	1.740	14	4	0	2
55.732	1.648	12	0	2	1
56.327	1.632	8	1	2	1
58.502	1.576	10	6	1	1
59.011	1.564	12	4	1	2
60.041	1.540	4	7	0	1
61.124	1.515	18	3	2	1
61.236	1.512	12	4	2	0
62.142	1.493	18	7	1	0
64.441	1.445	8	1	0	3
64.571	1.442	6	6	0	2
66.105	1.412	8	2	0	3
67.854	1.380	6	0	2	2
68.852	1.363	6	3	0	3

$\beta - \text{V}_2\text{O}_5$ (#00-045-1074)

2θ (degrés)	$d(\text{\AA})$	Intensité (u. arb.)	h	k	l
12.404	7.130	100	2	0	0
14.091	6.280	12	0	0	2
18.947	4.680	90	2	2	1
25.000	3.559	50	4	0	0
26.555	3.354	15	3	3	0
27.920	3.193	96	2	4	0
28.374	3.143	80	0	3	3
28.861	3.091	92	2	4	1
31.116	2.872	35	2	3	3
31.430	2.844	65	2	4	2
34.467	2.600	3	0	5	2
34.799	2.576	2	1	3	4
35.612	2.519	2	4	4	0
38.168	2.356	8	0	5	3
38.422	2.341	7	2	1	5
40.378	2.232	13	2	5	3
40.548	2.223	95	0	3	5
42.361	2.132	1	3	6	0
44.074	2.053	1	0	4	5
45.068	2.010	75	0	2	6
48.213	1.886	20	0	5	5
50.584	1.803	8	0	4	6
51.100	1.786	27	0	1	7
52.230	1.750	4	2	4	6
52.749	1.734	2	0	2	7
53.413	1.714	4	1	6	5
54.901	1.671	6	4	6	4
56.029	1.640	28	0	8	3
57.756	1.595	10	1	4	7
58.765	1.570	20	0	9	1
59.769	1.546	50	4	8	2
60.242	1.535	6	7	6	1
60.943	1.519	3	0	5	7
64.729	1.439	20	7	7	0
64.931	1.435	20	0	6	7
65.547	1.423	20	3	3	8
65.599	1.422	21	4	8	4

2θ (degrés)	$d(\text{\AA})$	Intensité (u. arb.)	h	k	l
66.176	1.411	5	9	4	2
66.495	1.405	2	2	6	7
67.143	1.393	15	0	0	9
67.362	1.389	14	0	10	2
69.057	1.359	3	0	8	6
70.420	1.336	13	3	1	9
70.602	1.333	10	8	7	1
71.906	1.312	1	8	7	2
72.870	1.297	5	11	0	0
74.679	1.270	2	0	11	2
74.955	1.266	3	0	8	7

V₃O₇ (#01-071-0454)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
8.098	10.908	177	2	0	0
9.682	9.127	1	0	0	2
12.009	7.363	22	-2	0	2
13.231	6.685	1	2	0	2
16.237	5.454	70	4	0	0
18.097	4.897	6	-4	0	2
19.434	4.563	88	0	0	4
19.744	4.492	251	4	0	2
20.329	4.364	7	-2	0	4
21.814	4.070	282	2	0	4
24.152	3.681	45	-4	0	4
24.459	3.636	768	6	0	0
24.459	3.636	768	1	1	0
24.923	3.569	999	-1	1	1
25.444	3.497	228	-6	0	2
26.263	3.390	8	-1	1	2
26.563	3.353	3	1	1	2
27.138	3.283	3	3	1	0
27.249	3.270	2	6	0	2
27.365	3.256	17	-3	1	1
27.798	3.206	1	3	1	1
28.412	3.138	27	-1	1	3
28.412	3.138	27	-3	1	2
29.331	3.042	276	0	0	6
29.331	3.042	276	3	1	2
29.678	3.007	186	-2	0	6
29.858	2.990	51	-6	0	4
30.333	2.944	115	-3	1	3
31.257	2.859	112	2	0	6
31.257	2.859	112	-1	1	4
31.502	2.837	104	3	1	3
31.856	2.807	47	-5	1	1
32.231	2.775	31	-4	0	6
32.483	2.754	25	5	1	1
32.811	2.727	70	8	0	0
32.933	2.717	131	6	0	4
32.933	2.717	131	-3	1	4
34.237	2.617	40	-5	1	3

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
34.316	2.611	25	3	1	4
34.539	2.594	49	-1	1	5
35.123	2.553	176	1	1	5
35.123	2.553	176	4	0	6
35.225	2.545	114	8	0	2
35.941	2.496	41	-3	1	5
35.941	2.496	41	5	1	3
36.579	2.454	104	-6	0	6
36.666	2.449	66	-8	0	4
37.748	2.381	55	7	1	0
37.748	2.381	55	-7	1	1
38.265	2.350	10	-1	1	6
38.362	2.344	13	-7	1	2
38.504	2.336	13	7	1	1
38.611	2.330	7	5	1	4
38.907	2.313	1	1	1	6
39.144	2.299	7	-5	1	5
39.457	2.282	5	0	0	8
39.457	2.282	5	-3	1	6
39.612	2.273	20	-7	1	3
39.843	2.260	3	7	1	2
40.107	2.246	40	8	0	4
40.439	2.228	2	6	0	6
41.347	2.182	79	-4	0	8
41.347	2.182	79	10	0	0
41.450	2.176	45	-7	1	4
41.762	2.161	10	7	1	3
41.762	2.161	10	5	1	5
42.249	2.137	18	-8	0	6
42.316	2.134	18	-5	1	6
42.316	2.134	18	-1	1	7
43.005	2.101	24	1	1	7
43.310	2.087	28	-3	1	7
43.546	2.076	41	10	0	2
43.816	2.064	6	-7	1	5
44.200	2.047	5	-10	0	4
44.200	2.047	5	7	1	4
44.473	2.035	4	4	0	8

V_3O_7 (suite)						V_4O_9 (#01-071-2248)					
2θ (degrés)	$d(\text{\AA})$	Intensité (u. arb.)	h	k	l	2θ (degrés)	$d(\text{\AA})$	Intensité (u. arb.)	h	k	l
44.593	2.030	3	-9	1	1	9.819	9.000	20	2	0	0
44.739	2.024	18	9	1	0	10.585	8.350	10	1	0	1
44.739	2.024	18	-6	0	8	13.631	6.490	20	2	0	1
45.222	2.003	4	5	1	6	17.580	5.040	60	3	0	1
45.442	1.994	15	9	1	1	21.391	4.150	20	2	0	2
45.899	1.975	4	-5	1	7	21.981	4.040	40	4	0	1
46.044	1.969	14	-9	1	3	24.095	3.690	20	3	0	2
46.819	1.939	17	8	0	6	26.264	3.390	100	0	1	1
47.095	1.928	24	7	1	5	26.423	3.370	20	2	1	0
47.469	1.914	5	-3	1	8	26.584	3.350	40	5	0	1
47.591	1.909	7	-9	1	4	26.746	3.330	60	1	1	1
47.899	1.897	1	10	0	4	28.963	3.080	40	1	0	3
48.497	1.875	4	9	1	3	29.875	2.988	20	6	0	0
49.126	1.853	45	5	1	7	30.206	2.956	60	2	0	3
49.126	1.853	45	6	0	8	30.300	2.947	20	3	1	1
49.505	1.840	256	-8	0	8	31.528	2.835	60	1	1	2
49.505	1.840	256	0	2	0	31.700	2.820	10	4	1	0
49.638	1.835	169	-9	1	5	33.161	2.699	10	4	1	1
49.638	1.835	169	3	1	8	34.655	2.586	10	3	1	2
49.790	1.830	48	-2	0	10	34.934	2.566	20	4	0	3
49.790	1.830	48	-5	1	8	35.593	2.520	40	6	0	2
49.916	1.825	146	0	0	10	36.323	2.471	10	7	0	1
49.916	1.825	146	-7	1	7	36.506	2.459	10	5	1	1
50.151	1.817	97	12	0	0						
50.151	1.817	97	-12	0	2						
50.252	1.814	52	2	2	0						
50.604	1.802	6	2	2	1						
50.604	1.802	6	0	2	2						
50.766	1.797	3	9	1	4						
51.147	1.784	52	-1	1	9						
51.147	1.784	52	-4	0	10						
51.517	1.772	7	2	0	10						
51.517	1.772	7	2	2	2						

V₆O₁₃ (#01-071-2235)

2θ (degré)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
8.871	9.960	20	0	0	1
14.978	5.910	10	2	0	0
17.832	4.970	50	0	0	2
18.866	4.700	2	2	0	1
25.064	3.550	7	1	1	0
25.577	3.480	2	2	0	2
26.914	3.310	100	0	0	3
28.401	3.140	1	-2	0	3
29.982	2.978	10	-4	0	1
30.378	2.940	2	4	0	0
33.204	2.696	3	3	1	0
35.627	2.518	1	3	1	1
35.759	2.509	1	-3	1	2
36.116	2.485	2	-1	1	3
36.328	2.471	10	0	0	4
38.405	2.342	2	4	0	2
45.402	1.996	8	-6	0	1
45.863	1.977	60	0	0	5
46.309	1.959	1	6	0	0
49.015	1.857	3	0	2	0
51.409	1.776	2	2	0	5
51.564	1.771	2	2	2	0
53.446	1.713	1	6	0	2
53.854	1.701	1	-6	0	4
54.337	1.687	2	1	1	5
55.697	1.649	5	0	0	6
56.898	1.617	2	0	2	3
58.560	1.575	1	-4	2	1
58.765	1.570	2	-4	0	6
59.472	1.553	2	-7	1	1
60.546	1.528	1	-1	1	6
61.211	1.513	2	4	0	5
61.617	1.504	3	3	1	5
61.982	1.496	2	-3	1	6
65.965	1.415	1	-7	1	4
66.176	1.411	2	6	0	4
66.871	1.398	1	-6	0	6

V₃O₅(M1) (#01-071-0039)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
9.538	9.264	616	-1	0	1
19.143	4.632	654	-2	0	2
20.037	4.427	2	-1	1	1
22.040	4.029	179	1	1	0
24.946	3.566	27	1	0	1
25.831	3.446	3	-2	1	1
26.149	3.405	47	-2	1	2
26.149	3.405	47	-1	1	2
26.556	3.353	576	2	0	0
26.967	3.303	199	0	0	2
28.886	3.088	999	-3	0	3
30.683	2.911	3	1	1	1
31.986	2.795	651	-1	0	3
31.986	2.795	651	2	1	0
32.696	2.736	82	-2	1	3
34.016	2.633	40	-3	1	3
35.593	2.520	717	0	2	0
36.105	2.485	12	-3	1	1
36.729	2.445	9	-1	1	3
36.932	2.432	84	-1	2	1
38.080	2.361	222	1	2	0
38.080	2.361	222	-4	0	2
38.188	2.355	149	0	2	1
38.848	2.316	1	-4	0	4
38.974	2.309	4	-2	0	4
40.230	2.240	4	-4	1	3
40.539	2.223	18	-2	2	1
40.722	2.214	167	-1	2	2
40.722	2.214	167	-2	2	2
42.171	2.141	3	2	1	1
42.171	2.141	3	-4	1	2
42.936	2.104	9	-4	1	4
43.052	2.099	5	-2	1	4
43.955	2.058	15	1	2	1
44.281	2.044	73	3	1	0
44.954	2.015	255	2	2	0
45.132	2.007	148	-3	2	2
45.216	2.004	103	0	2	2

V₃O₅(M1) (suite)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l	2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
46.212	1.963	79	-5	0	3	60.482	1.529	126	-1	0	5
46.468	1.952	363	-3	2	3	61.696	1.502	13	-6	1	3
47.231	1.923	110	-3	0	5	61.696	1.502	13	2	3	0
48.101	1.890	9	-3	2	1	61.907	1.497	9	-3	3	2
48.597	1.872	177	-1	2	3	61.907	1.497	9	0	3	2
49.126	1.853	68	-5	0	5	62.123	1.493	54	-2	3	3
49.126	1.853	68	-5	1	4	62.123	1.493	54	-5	2	5
49.730	1.832	67	-4	1	5	62.263	1.490	31	-5	1	1
50.777	1.796	6	-3	1	5	62.921	1.476	7	-6	1	6
51.184	1.783	23	2	0	2	62.921	1.476	7	-3	3	3
51.958	1.758	9	3	0	1	63.094	1.472	13	-3	1	6
52.427	1.744	90	1	0	3	63.513	1.463	2	-1	1	5
52.577	1.739	49	-5	1	5	63.742	1.459	13	-5	2	2
53.107	1.723	68	2	2	1	63.896	1.456	40	2	2	2
53.107	1.723	68	-4	2	2	64.260	1.448	3	-3	3	1
53.231	1.719	43	1	2	2	64.569	1.442	5	3	2	1
53.702	1.705	4	-4	2	4	64.671	1.440	5	-1	3	3
53.799	1.702	3	-2	2	4	64.979	1.434	84	1	2	3
54.371	1.686	7	-5	1	2	65.244	1.429	75	-6	0	2
54.690	1.677	92	4	0	0	65.244	1.429	75	-7	0	5
54.844	1.672	50	3	2	0	66.972	1.396	97	4	2	0
55.353	1.658	19	-6	0	4	67.409	1.388	4	-3	3	4
55.353	1.658	19	0	2	3	67.519	1.386	4	-6	2	4
55.560	1.653	11	-2	1	5	67.776	1.381	2	0	2	4
55.560	1.653	11	-1	3	1	67.906	1.379	1	-6	2	5
55.732	1.648	3	1	1	3	68.158	1.375	5	-6	1	2
56.426	1.629	29	0	3	1	68.158	1.375	5	-7	1	5
56.426	1.629	29	-4	0	6	68.519	1.368	23	-4	2	6
57.907	1.591	1	4	1	0	68.519	1.368	23	-4	3	2
58.235	1.583	6	-2	3	1	68.994	1.360	4	-4	3	4
58.471	1.577	19	-4	2	1	69.441	1.352	12	-7	1	6
58.471	1.577	19	-6	1	4	69.985	1.343	2	3	3	0
58.919	1.566	2	-6	1	5	70.083	1.341	3	-6	1	7
59.099	1.562	6	-5	2	4	70.211	1.339	2	-7	1	4
59.195	1.559	8	-5	0	1	70.473	1.335	7	-6	2	3
59.657	1.548	89	-5	2	3	70.473	1.335	7	0	3	3
59.845	1.544	60	-6	0	6	71.016	1.326	4	-5	2	1
60.482	1.529	126	-3	2	5	71.178	1.323	5	-7	0	7

V₃O₅(M1) (suite)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l	2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
71.608	1.317	26	-6	2	6	80.772	1.189	27	1	4	1
71.828	1.313	17	-3	2	6	81.293	1.182	8	4	0	2
71.828	1.313	17	-4	1	7	81.535	1.179	36	2	4	0
72.189	1.307	69	-1	2	5	81.535	1.179	36	-7	1	8
72.697	1.299	29	-7	0	3	81.723	1.177	23	0	4	2
72.907	1.296	19	5	1	0	81.723	1.177	23	-6	3	5
73.178	1.292	3	-4	3	1	81.897	1.175	13	-2	4	3
73.738	1.284	1	-5	3	4	82.195	1.172	5	-7	2	7
73.903	1.281	2	-1	3	4	82.317	1.170	3	-5	3	6
73.983	1.280	2	-7	1	7	82.317	1.170	3	-4	3	6
74.172	1.277	10	0	1	5	82.630	1.167	27	-3	4	3
74.172	1.277	10	-4	3	5	83.381	1.158	16	-8	0	8
74.630	1.271	1	-3	0	7	83.381	1.158	16	5	0	1
75.007	1.265	9	-3	3	5	83.699	1.154	54	-7	2	3
75.363	1.260	16	0	4	0	83.699	1.154	54	-4	0	8
76.075	1.250	15	-8	0	6	83.991	1.151	28	4	1	2
76.180	1.249	13	-1	4	1	84.211	1.149	12	-1	4	3
76.589	1.243	61	-7	2	5	84.211	1.149	12	-6	3	3
76.589	1.243	61	-6	2	2	84.528	1.145	8	1	0	5
76.782	1.240	38	3	2	2	84.528	1.145	8	2	1	4
76.967	1.238	15	2	2	3	84.735	1.143	4	-5	3	1
76.967	1.238	15	0	4	1	85.298	1.137	1	-6	3	6
77.408	1.232	17	-3	1	7	85.514	1.135	2	-3	2	7
77.408	1.232	17	-6	0	8	85.514	1.135	2	-3	3	6
77.582	1.229	12	-6	1	1	85.704	1.132	2	-6	2	1
77.816	1.226	9	-7	2	6	86.096	1.128	1	-8	1	8
77.943	1.225	8	-5	3	2	86.096	1.128	1	5	1	1
78.119	1.222	27	-2	2	6	86.396	1.125	1	-4	4	3
78.119	1.222	27	4	2	1	86.396	1.125	1	-4	1	8
78.615	1.216	31	-1	4	2	86.914	1.120	15	-8	2	6
78.615	1.216	31	-2	4	2	87.105	1.118	28	6	0	0
78.816	1.213	16	-8	1	6	87.330	1.116	16	-1	2	6
78.816	1.213	16	1	2	4	87.716	1.112	14	2	4	1
79.239	1.208	3	-1	1	6	87.716	1.112	14	-4	4	2
79.916	1.199	5	-8	1	5	87.815	1.111	10	1	4	2
80.137	1.197	5	-6	1	8	87.996	1.109	16	-8	2	5
80.137	1.197	5	-4	2	7	87.996	1.109	16	-9	0	7
80.772	1.189	27	3	0	3	88.213	1.107	26	-6	2	8

V₃O₅(M1) (suite)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
88.213	1.107	26	-2	4	4
88.775	1.101	7	0	0	6
89.122	1.098	4	3	4	0
89.539	1.094	3	-7	0	9
89.539	1.094	3	0	4	3
89.803	1.091	4	-5	2	8

V₃O₅(M2) (#00 – 038 – 1181)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
9.506	9.295	1	1	0	0
17.575	5.042	2	0	1	0
19.079	4.647	629	2	0	0
20.017	4.432	197	1	1	0
22.179	4.004	1	0	1	1
26.053	3.417	3	2	1	0
27.032	3.295	802	0	0	2
27.441	3.247	192	-2	0	2
28.788	3.098	2	3	0	0
31.110	2.872	777	-1	1	2
33.929	2.640	999	3	1	0
35.581	2.521	413	0	2	0
36.437	2.464	101	1	1	2
37.063	2.423	548	-3	1	2
38.357	2.345	113	2	0	2
38.714	2.324	50	4	0	0
39.254	2.293	18	-4	0	2
40.595	2.220	189	1	2	1
40.716	2.214	259	2	2	0
40.716	2.214	259	-4	1	1
40.810	2.209	107	-2	2	1
42.482	2.126	1	2	1	2
43.107	2.097	123	-2	1	3
44.967	2.014	8	0	1	3
45.247	2.002	239	0	2	2
45.511	1.991	39	-3	1	3
45.511	1.991	39	-2	2	2
46.396	1.955	1	3	0	2
46.396	1.955	1	3	2	0
47.423	1.915	1	-5	0	2
48.357	1.880	1	1	2	2
48.857	1.862	1	-3	2	2
49.109	1.853	4	4	1	1
49.109	1.853	4	1	1	3
49.664	1.834	1	-5	1	1
49.985	1.823	12	3	1	2
49.985	1.823	12	-4	1	3
50.957	1.790	1	-5	1	2

V₃O₅(M2) (suite)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
51.418	1.775	5	3	2	1
52.410	1.744	255	5	1	0
53.312	1.717	342	2	2	2
53.589	1.709	55	4	2	0
54.010	1.696	9	-4	2	2
54.556	1.681	1	0	3	0
55.410	1.657	6	0	2	3
55.410	1.657	6	4	0	2
55.516	1.654	5	-2	1	4
55.516	1.654	5	1	3	0
55.735	1.648	3	0	0	4
55.935	1.642	7	-3	2	3
56.340	1.631	326	-1	1	4
56.540	1.626	238	-6	0	2
56.540	1.626	238	-1	3	1
56.637	1.624	126	-4	0	4
56.789	1.620	76	-3	1	4
58.268	1.582	1	1	3	1
58.268	1.582	1	2	3	0
58.433	1.578	1	-2	3	1
58.599	1.574	1	4	1	2
58.794	1.569	1	5	1	1
59.002	1.564	1	1	2	3
59.002	1.564	1	4	2	1
59.394	1.555	1	-6	1	1
59.628	1.549	18	6	0	0
59.628	1.549	18	-6	1	2
59.818	1.545	10	-4	2	3
59.818	1.545	10	3	2	2
60.157	1.537	1	1	0	4
60.667	1.525	1	-5	2	2
61.134	1.515	53	-1	3	2
61.846	1.499	2	2	3	1
61.967	1.496	1	5	2	0
62.850	1.477	102	3	3	0
63.196	1.470	16	1	1	4
64.448	1.444	21	-5	1	4
64.448	1.444	21	1	3	2

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
64.877	1.436	177	-3	3	2
64.877	1.436	177	-2	2	4
66.124	1.412	32	2	0	4
67.029	1.395	1	3	3	1
67.753	1.382	53	-6	0	4
67.753	1.382	53	5	2	1
67.895	1.379	31	0	2	4
68.185	1.374	100	5	1	2
68.340	1.371	56	-6	2	1
68.614	1.367	85	-6	2	2
68.614	1.367	85	2	3	2
68.701	1.365	67	-4	2	4
68.888	1.362	35	4	3	0
69.259	1.355	8	-4	3	2
69.259	1.355	8	6	1	1
69.391	1.353	7	-7	1	2
70.482	1.335	1	0	3	3
70.874	1.328	5	3	2	3
70.874	1.328	5	7	0	0
71.403	1.320	12	6	2	0
71.994	1.310	1	-4	1	5
72.207	1.307	1	-6	2	3
72.207	1.307	1	-7	1	3
73.715	1.284	3	4	3	1
73.715	1.284	3	7	1	0
74.304	1.275	5	0	1	5
74.304	1.275	5	3	3	2
75.335	1.260	14	0	4	0
75.517	1.258	7	-5	1	5
76.032	1.251	2	6	0	2
76.246	1.248	10	3	1	4
76.315	1.247	10	5	3	0
76.995	1.237	1	0	4	1
76.995	1.237	1	-1	4	1
77.405	1.232	33	2	2	4
77.405	1.232	33	-8	0	2
77.637	1.229	17	6	2	1
78.167	1.222	6	-7	1	4

V₃O₅(M2) (suite)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
78.167	1.222	6	-2	2	5
78.426	1.218	4	2	3	3
78.426	1.218	4	-3	2	5
78.566	1.216	6	2	4	0
78.566	1.216	6	1	4	1
78.772	1.214	4	6	1	2
78.937	1.212	13	-6	2	4
78.937	1.212	13	-2	3	4
79.580	1.203	17	-1	2	5
79.580	1.203	17	-1	3	4
79.961	1.199	4	-3	3	4
80.185	1.196	2	-4	2	5
80.185	1.196	2	5	1	3
80.456	1.193	4	-7	2	3
80.636	1.190	2	7	1	1
81.348	1.182	1	-8	1	1
81.725	1.177	9	0	4	2
81.725	1.177	9	0	3	4
81.914	1.175	7	-2	4	2
81.914	1.175	7	-8	1	3
82.146	1.172	16	4	0	4
82.146	1.172	16	-6	3	1
82.458	1.169	8	-6	3	2
83.044	1.162	10	8	0	0
83.290	1.159	8	-2	0	6
83.681	1.155	3	-5	2	5
83.856	1.153	6	-4	0	6
84.410	1.147	1	-8	0	4
84.410	1.147	1	3	2	4
85.041	1.140	1	2	1	5
85.041	1.140	1	6	3	0
85.470	1.135	2	-3	1	6
85.732	1.132	1	8	1	0
86.271	1.126	1	-7	2	4
86.680	1.122	3	-5	3	4
86.680	1.122	3	-4	4	1
87.008	1.119	2	1	2	5
87.153	1.117	1	-8	1	4

V₃O₅(M2) (suite)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
87.153	1.117	1	-7	1	5
87.860	1.110	25	7	0	2
87.860	1.110	25	2	4	2
88.178	1.107	20	-1	4	3
88.178	1.107	20	-8	2	2
89.039	1.098	1	0	0	6
89.184	1.097	1	-5	1	6

V₄O₇ (#00-018-1452)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
14.628	6.050	20	0	-1	1
17.202	5.150	40	1	0	0
21.134	4.200	60	0	0	3
24.029	3.700	40	1	0	2
26.746	3.330	100	1	-2	0
27.162	3.280	40	0	2	0
29.254	3.050	40	0	-1	4
30.040	2.972	60	-1	-1	3
31.279	2.857	40	1	1	2
32.300	2.769	60	0	2	2
32.749	2.732	60	2	-1	0
34.780	2.577	60	2	0	0
36.096	2.486	20	2	-2	0
36.262	2.475	60	0	-2	4
37.148	2.418	60	1	2	0
37.829	2.376	40	1	-2	4
39.704	2.268	40	0	1	5
41.339	2.182	100	0	3	0
41.943	2.152	60	-2	-1	2

V_5O_9 (#01-071-0573)

2θ (degrés)	$d(\text{\AA})$	Intensité (u. arb.)	h	k	l
11.453	7.719	71	0	0	1
13.968	6.334	2	0	1	0
15.281	5.793	3	0	-1	1
17.353	5.106	117	-1	0	1
19.213	4.615	44	-1	1	1
19.213	4.615	44	1	0	0
22.355	3.973	662	-1	0	2
23.022	3.860	34	0	0	2
24.203	3.674	1	1	-1	1
25.068	3.549	2	-1	-1	1
26.581	3.350	76	1	0	1
26.810	3.322	956	-1	2	0
27.118	3.285	97	0	-2	1
27.118	3.285	97	-1	-1	2
28.149	3.167	97	0	2	0
28.149	3.167	97	1	1	0
29.022	3.074	167	-1	2	1
29.453	3.030	759	1	-2	1
30.399	2.938	6	0	1	2
30.842	2.897	109	0	-2	2
31.199	2.864	999	-1	0	3
33.534	2.670	349	0	2	1
33.534	2.670	349	0	-1	3
34.836	2.573	22	0	0	3
35.166	2.550	554	-2	0	1
35.166	2.550	554	1	1	1
35.261	2.543	350	-1	2	2
35.261	2.543	350	-1	1	3
35.983	2.494	31	1	-2	2
36.441	2.463	508	1	0	2
36.441	2.463	508	-2	2	1
37.062	2.423	427	-1	-2	1
37.194	2.415	256	-1	-2	2
37.637	2.388	37	-2	2	0
38.068	2.362	271	0	-2	3
38.871	2.315	37	-2	0	3
38.993	2.308	120	-1	3	0
38.993	2.308	120	2	0	0

2θ (degrés)	$d(\text{\AA})$	Intensité (u. arb.)	h	k	l
39.094	2.302	175	-2	2	2
39.621	2.273	4	1	-3	1
40.576	2.221	13	1	2	0
40.941	2.202	6	-1	-2	3
41.397	2.179	160	-2	-1	2
41.510	2.173	288	0	1	3
41.510	2.173	288	2	-1	1
41.793	2.159	274	0	2	2
41.793	2.159	274	-1	3	1
42.287	2.135	165	2	-2	1
42.287	2.135	165	-1	-1	4
42.788	2.111	143	0	3	0
43.711	2.069	99	1	-3	2
43.873	2.062	56	1	-1	3
44.044	2.054	20	-1	2	3
44.722	2.025	7	-2	3	0
44.889	2.017	15	-2	3	1
44.889	2.017	15	-2	2	3
44.944	2.015	15	1	-2	3
45.624	1.987	13	-2	0	4
45.803	1.979	7	2	0	1
46.113	1.967	1	-1	1	4
47.046	1.930	29	0	0	4
47.046	1.930	29	1	2	1
47.175	1.925	22	-2	1	4
47.456	1.914	13	0	-2	4
47.560	1.910	8	-1	-2	4
47.560	1.910	8	1	0	3
48.713	1.868	1	-2	-1	4
49.579	1.837	94	2	-2	2
49.927	1.825	4	-1	-3	2
50.093	1.819	4	-3	1	2
50.093	1.819	4	2	-1	2
50.538	1.804	1	1	-3	3
50.874	1.793	1	-1	-3	1
51.370	1.777	5	-3	2	2
51.370	1.777	5	-3	1	1
51.537	1.772	3	-3	2	1

V₅O₉ (suite)

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
51.848	1.762	19	-3	1	3
51.848	1.762	19	0	2	3
52.259	1.749	6	-2	-2	3
52.363	1.746	10	1	-4	1
52.832	1.731	2	-1	-1	5
52.832	1.731	2	-1	4	0
53.057	1.724	8	-2	2	4
53.155	1.721	12	-3	0	2
53.347	1.716	18	-1	0	5
53.522	1.711	13	-2	-2	1
53.522	1.711	13	2	-3	2
53.817	1.702	252	-3	0	3
54.556	1.681	588	-3	2	0
54.556	1.681	588	-2	0	5
54.736	1.675	314	1	-4	2
54.736	1.675	314	2	0	2
55.312	1.659	22	-3	0	1
55.312	1.659	22	-3	1	0
55.489	1.654	34	1	-2	4
55.703	1.649	64	0	-4	1
55.703	1.649	64	1	2	2
55.864	1.644	307	-2	-2	4
55.864	1.644	307	0	-4	2
56.095	1.638	406	-1	4	1
56.293	1.633	177	-2	-1	5
56.293	1.633	177	-3	1	4
56.877	1.617	315	-2	1	5
56.877	1.617	315	2	-4	1
57.093	1.612	172	0	-1	5
57.231	1.608	34	-3	0	4
57.995	1.589	3	-1	1	5
58.204	1.584	7	0	4	0
58.204	1.584	7	2	2	0
58.318	1.581	5	0	-2	5
58.875	1.567	98	0	-4	3
58.875	1.567	98	2	-2	3
59.437	1.554	3	1	-3	4
59.437	1.554	3	-3	2	4

2θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
59.854	1.544	147	0	0	5
60.083	1.538	85	3	0	0
60.215	1.535	17	-3	3	3
60.215	1.535	17	2	-1	3
60.917	1.519	2	1	3	1
61.116	1.515	1	2	-4	2
61.450	1.507	1	2	-3	3
61.940	1.497	9	-2	-2	5
62.064	1.494	5	-3	-1	4
62.356	1.488	1	-2	3	4
62.356	1.488	1	3	-3	1
63.106	1.472	10	-3	0	5
63.106	1.472	10	-3	1	5
63.250	1.469	11	0	2	4
63.250	1.469	11	0	4	1
63.385	1.466	5	0	-3	5
64.001	1.453	21	-3	4	1
64.418	1.445	8	-1	-4	2
65.071	1.432	33	-2	0	6
65.315	1.427	249	2	2	1
65.315	1.427	249	2	0	3
65.645	1.421	64	-3	4	2
65.781	1.418	34	-1	3	4
65.781	1.418	34	-2	-1	6
66.091	1.412	40	1	2	3
66.091	1.412	40	-1	-4	1
66.307	1.408	40	-2	4	3
66.307	1.408	40	0	1	5
66.908	1.397	188	1	-5	1
66.908	1.397	188	-3	2	5
67.136	1.393	146	3	0	1
67.323	1.390	215	1	-2	5
67.323	1.390	215	1	1	4
67.901	1.379	10	3	-2	2
68.117	1.375	6	-2	1	6
68.117	1.375	6	1	-5	2
68.206	1.374	6	3	-4	1
68.206	1.374	6	-1	5	0

2θ (degrés)	$d(\text{\AA})$	Intensité (u. arb.)	h	k	l
68.527	1.368	140	-1	-4	4
69.058	1.359	18	-3	-2	3
69.289	1.355	112	1	3	2
69.289	1.355	112	-4	2	3
69.721	1.347	15	-3	4	3
69.721	1.347	15	2	-2	4
70.218	1.339	120	1	4	0
70.218	1.339	120	-3	-2	2
70.475	1.335	64	0	4	2
70.475	1.335	64	0	-2	6
70.809	1.329	3	-4	2	1
70.931	1.327	2	-2	-3	5
70.931	1.327	2	-1	1	6
71.121	1.324	3	-3	0	6
71.420	1.320	13	-4	3	2
71.420	1.320	13	-4	1	4
71.841	1.313	7	-1	5	1
71.841	1.313	7	0	-4	5
72.003	1.310	11	-3	1	6
72.159	1.308	13	-4	2	4
72.438	1.303	13	-2	3	5
72.561	1.302	11	-4	3	1
72.561	1.302	11	-4	1	1
72.780	1.298	8	1	0	5
72.780	1.298	8	-4	3	3
73.096	1.293	6	-4	0	3
73.551	1.287	4	0	0	6
73.761	1.283	8	2	1	3
73.761	1.283	8	-3	-2	1
73.899	1.281	6	3	-4	2
73.984	1.280	6	-3	-2	5
74.129	1.278	18	-1	-4	5
74.129	1.278	18	-3	3	5
74.347	1.275	24	2	2	2
74.347	1.275	24	-2	5	2
74.566	1.271	72	-2	2	6
74.566	1.271	72	-2	4	4
75.043	1.265	10	-3	5	1

2θ (degrés)	$d(\text{\AA})$	Intensité (u. arb.)	h	k	l
75.043	1.265	10	-3	5	0
75.957	1.252	5	-4	3	0
75.957	1.252	5	0	2	5
76.056	1.250	5	-3	4	4
76.200	1.248	20	1	-4	5
76.200	1.248	20	3	0	
76.397	1.246	14	-4	3	4
76.397	1.246	14	-3	2	6

2θ (degrés)	$d(\text{\AA})$	Intensité (u. arb.)	h	k	l
17.513	5.060	20	-1	0	2
18.202	4.870	40	-1	1	2
23.205	3.830	60	-1	0	6
26.914	3.310	100	-1	2	0
27.947	3.190	40	-1	-1	6
29.160	3.060	100	-1	-1	7
30.527	2.926	100	-1	0	8
32.066	2.789	40	0	-2	6
34.156	2.623	60	1	-2	4
34.897	2.569	40	-2	0	5
35.510	2.526	60	-2	0	4
36.604	2.453	60	-2	1	1
37.073	2.423	60	0	1	6
38.320	2.347	40	0	-2	8
38.645	2.328	40	-2	0	2
40.972	2.201	40	0	-3	4
41.544	2.172	60	0	-3	5
41.664	2.166	40	-2	-1	6
41.786	2.160	60	0	1	7

V_7O_{13} (#00-018-1449)

2 θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
17.238	5.140	20	-1	0	2
19.112	4.640	40	-1	0	3
21.984	4.040	20	0	-1	3
23.836	3.730	60	-1	0	4
26.998	3.300	100	-1	2	0
27.421	3.250	40	0	-2	1
28.967	3.080	100	0	-1	4
30.085	2.968	100	0	2	0
33.052	2.708	20	-2	1	3
34.591	2.591	40	0	2	1
34.897	2.569	40	-2	0	4
35.744	2.510	60	-2	0	3
36.666	2.449	60	1	0	2
37.073	2.423	60	-1	-2	3
38.371	2.344	40	1	-1	3
38.490	2.337	40	-1	-2	5
40.378	2.232	40	0	2	2
41.644	2.167	60	-2	-1	5
41.745	2.162	60	0	1	4
41.887	2.155	60	-2	1	0

V₈O₁₅ (#00-01801448)

2 θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
19.982	4.440	40	-1	0	8
24.367	3.650	60	-1	0	10
27.081	3.290	100	0	-2	5
28.871	3.090	100	1	-2	2
29.787	2.997	100	-1	0	12
34.953	2.565	40	-2	0	10
35.051	2.558	40	-2	0	11
35.981	2.494	60	-2	0	8
36.775	2.442	60	1	0	4
37.137	2.419	60	-1	-2	9
38.269	2.350	40	-2	2	3
39.985	2.253	40	1	-1	7
41.786	2.160	100	-1	3	3
41.867	2.156	60	0	-3	4
42.010	2.149	60	-1	-1	15

VO_x x=0.9 (#00-010-0313)

2 θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
37.768	2.380	30	1	1	1
43.917	2.060	80	2	0	0
64.030	1.453	100	2	2	0
76.809	1.240	60	3	1	1
80.678	1.190	60	2	2	2
96.811	1.030	50	4	0	0
109.372	0.944	50	3	3	1
113.709	0.920	70	4	2	0

V₃O₄ (#00-034-0615)

2 θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
18.154	4.883	98	1	1	1
29.858	2.990	294	2	2	0
35.166	2.550	999	3	1	1
36.784	2.441	53	2	2	2
42.732	2.114	234	4	0	0
46.784	1.940	5	3	3	1
53.001	1.726	83	4	4	2
56.494	1.628	274	5	1	1
62.027	1.495	378	4	4	0
65.211	1.429	9	5	3	1
66.253	1.410	1	4	4	2
70.347	1.337	26	6	2	0
73.349	1.290	65	5	3	3
74.338	1.275	22	6	2	2
78.253	1.221	23	4	4	4
81.152	1.184	4	7	1	1
85.937	1.130	25	6	4	2
88.792	1.101	89	7	3	1
93.548	1.057	35	8	0	0
96.410	1.033	1	7	3	3
97.368	1.026	1	6	4	4
101.222	0.997	11	8	2	2
104.146	0.977	47	7	5	1
105.128	0.970	8	6	6	2
109.108	0.946	22	8	4	0
112.156	0.928	2	9	1	1
113.186	0.923	1	8	4	2
117.392	0.902	5	6	6	4
120.655	0.887	35	9	3	1
126.357	0.863	74	8	4	4
129.986	0.850	1	9	3	3
136.515	0.829	14	10	2	0
140.835	0.818	44	9	5	1
142.365	0.814	9	10	2	2

V(#00-022-1058)

2 θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
42.172	2.141	100	1	1	0
61.161	1.514	12	2	0	0
77.081	1.236	19	2	1	1
92.049	1.070	5	2	2	0
107.122	0.958	8	3	1	0
123.636	0.874	3	2	2	2
144.369	0.809	11	3	2	1

Si(#00-05-0565)

2 θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
28.419	3.138	100	1	1	1
47.303	1.922	60	2	2	0
56.100	1.639	35	3	1	1
69.168	1.358	8	4	0	0
76.366	1.247	13	3	3	1
88.052	1.109	17	4	2	2
94.967	1.046	9	5	1	1
106.725	0.961	11	5	3	1
127.559	0.859	9	6	2	0
127.559	0.859	9	6	2	0
136.914	0.829	5	5	3	3

 α – Si₃N₄(#01-071-6479)

2 θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
13.179	6.712	8	1	0	0
20.592	4.310	78	1	0	1
22.921	3.877	41	1	1	0
26.514	3.359	31	2	0	0
30.997	2.883	100	2	0	1
31.820	2.810	11	0	0	2
34.567	2.593	85	1	0	2
35.334	2.538	99	2	1	0
38.903	2.313	54	2	1	1
39.573	2.276	11	1	1	2
40.267	2.238	6	3	0	0
41.882	2.155	28	2	0	2
43.481	2.080	44	3	0	1
46.828	1.938	16	2	2	0
48.274	1.884	9	2	1	2
48.855	1.863	8	3	1	0
50.537	1.805	10	3	0	3
51.661	1.768	19	3	1	1
52.160	1.752	1	3	0	2
57.735	1.596	22	2	2	2
59.512	1.552	3	3	1	2
60.035	1.540	3	3	2	0
61.490	1.507	5	2	1	3
62.466	1.486	32	3	2	1
64.856	1.436	24	3	0	3
65.824	1.418	24	4	1	1
66.486	1.405	13	0	0	4
68.120	1.375	3	1	0	4
69.544	1.351	30	3	2	2
71.364	1.321	10	3	1	3
72.292	1.306	5	5	0	1
72.731	1.299	20	4	1	2
73.186	1.292	11	3	3	0
74.739	1.269	2	4	2	0
76.996	1.237	5	4	2	1
77.624	1.229	9	2	1	4

2 θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
79.025	1.211	1	5	0	2
80.701	1.190	9	3	2	3
81.602	1.179	5	5	1	1
83.671	1.155	8	4	1	3
92.563	1.066	2	2	0	5
94.326	1.050	3	4	2	3
95.818	1.038	3	3	2	4
97.246	1.027	7	4	3	2
98.864	1.014	3	5	1	3
99.789	1.007	2	6	1	1
108.182	0.951	3	4	3	3
109.112	0.946	1	5	3	2
111.641	0.931	4	6	2	0
116.096	0.908	4	5	3	2
118.046	0.898	2	6	1	3
119.475	0.892	4	4	1	5
121.242	0.884	3	6	2	2
122.537	0.878	6	7	1	1
126.689	0.862	2	5	0	5
128.928	0.854	3	5	3	3
130.561	0.848	3	7	1	2
131.890	0.844	2	2	2	6

β – Si₃N₄ (#00-033-1160)

2 θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
13.440	6.583	34	1	0	0
23.391	3.800	35	1	1	0
27.056	3.293	100	2	0	0
33.666	2.660	99	1	0	1
36.358	2.469	93	2	1	0
38.958	2.310	9	1	1	1
41.110	2.194	10	3	0	0
41.390	2.180	31	2	0	1
47.800	1.901	8	2	2	0
48.061	1.892	5	2	1	1
49.859	1.828	12	3	1	0
52.150	1.753	37	3	0	1
57.911	1.591	12	2	2	1
59.739	1.547	6	3	1	1
61.309	1.511	15	3	2	0
64.840	1.437	8	4	1	0
64.011	1.453	15	0	0	2
65.059	1.433	5	4	0	1
69.121	1.358	1	1	1	2
65.719	1.420	1	1	0	2
70.130	1.341	39	3	2	1
70.791	1.330	6	2	0	2
71.572	1.317	5	5	0	0
73.442	1.288	18	4	1	1
74.851	1.268	7	3	3	0
75.699	1.255	16	2	1	2
76.466	1.245	1	4	2	0
79.886	1.200	2	5	0	1
81.247	1.183	2	5	1	0
83.062	1.162	1	3	3	1
83.652	1.155	2	2	2	2
84.605	1.145	3	4	2	1
85.230	1.138	3	3	1	2

2 θ (degrés)	d(Å)	Intensité (u. arb.)	h	k	l
89.340	1.096	4	5	1	1
90.697	1.083	3	4	3	0
93.855	1.055	1	5	2	0
94.665	1.048	6	3	2	2
97.202	1.027	1	6	0	1
97.840	1.022	4	4	1	2
98.777	1.015	1	4	3	1
100.171	1.004	2	6	1	0
101.970	0.991	3	5	2	1
104.214	0.976	4	5	0	2
106.896	0.959	3	1	0	3
108.490	0.949	8	6	1	1
107.464	0.955	5	3	3	2
109.116	0.946	1	4	2	2
111.881	0.930	2	2	0	3
109.924	0.941	1	5	3	0
114.188	0.918	1	5	1	2
115.027	0.913	3	6	2	0
117.006	0.903	4	4	4	1
118.784	0.895	3	5	3	1
120.645	0.887	5	3	0	3
124.054	0.872	6	7	1	0
124.302	0.871	5	6	2	1
125.056	0.868	5	4	3	2
126.295	0.863	1	2	2	3
128.258	0.856	1	3	1	3
128.926	0.854	2	5	2	2

ANNEXE 4: IMAGES MEB EN COUPE

Cette section présente des images MEB en coupe d'échantillons préliminaires non discutés dans les trois expériences présentées en détail. Le tableau A4-1 présente les conditions de dépôt principales de ces échantillons. Les images A4-1 et A4-2 montrent la délamination locale des couches. Les échantillons ont été clivés pour être imagés en coupe au MEB.

Tableau A4-1: Conditions de dépôt d'échantillons préliminaires

ID	D_{Ar} (sccm)	D_{O_2} (sccm)	f (kHz)	B (V)	\mathcal{P} (kW)	T_{sub} (°C)
Q13-411C2.1-12	90	24	100	-500	8	300
Q13-411C2.1-13	90	25	50	-500	8	300

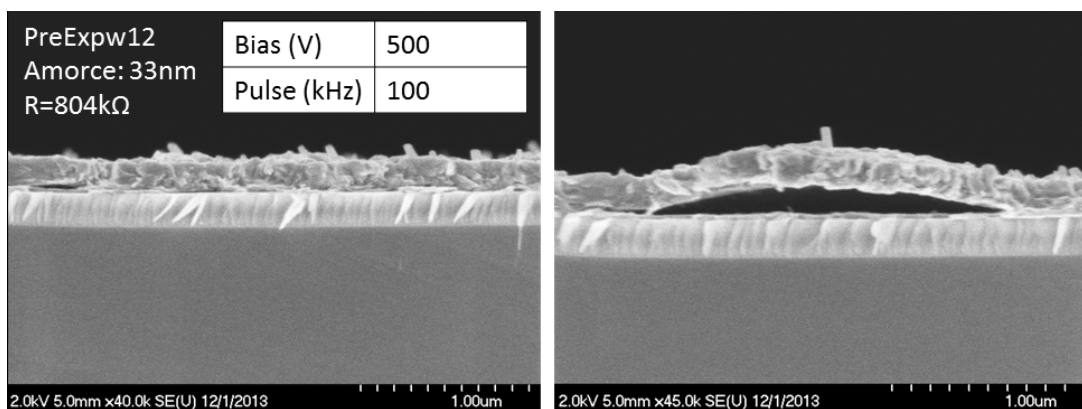


Figure A4-1 : Images MEB en coupe de l'échantillon Q13-411C2.1-12

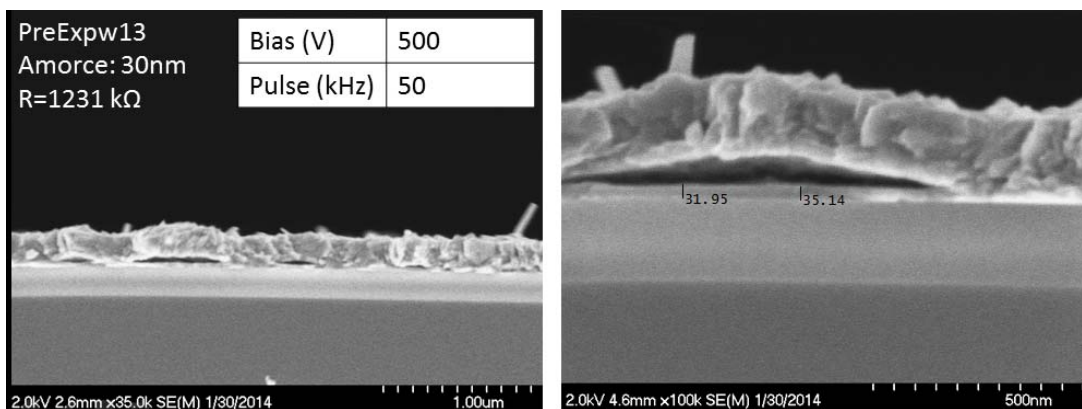


Figure A4-2: Images MEB en coupe de l'échantillon Q13-411C2.1-13